





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانوالیاف پلی آنیلین و بررسی

ویژگی‌های کاتالیزوری آنها

نگارنده: رضا حسین بیگی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزائی

شهریور ۱۳۹۵

تقدیرم به خدایی که آفرید جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را و  
به کسانی که عشقشان را در وجودم دمیدند.

به مادرم

دریای بی‌کران خدائاری و عشق

که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

و پدرم

که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی ایستادگی را تجربه نمایم

و اساتید مهربانم

که از نگاهشان صلابت

از رفتارشان محبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم.

و همه کسانی که لفظه ای بعد انسانی و وجدانی خود را فراموش نمی‌کنند

و بر آستان گران سنگ انسانیت سر فرود می‌آورند

و انسان را با همه ی تفاوت‌هایش ارج می‌نهند.

## تعهد نامه

اینجانب رضا حسین بیگی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: تهیه و شناسایی هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو الیاف پلی آنیلین و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آنها تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزائی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « **Shahrood University** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده:

هتروپلی‌آنیون‌ها طبقه‌ی گسترده‌ای از اکسیدهای فلزی چند هسته‌ای با پیوند فلز-اکسیژن با فرمول عمومی  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ( $x \leq m$ ) هستند که فلزاتی همچون تنگستن، مولیبدن و وانادیوم بیشتر در ساختار آن‌ها دیده می‌شود. هتروپلی‌اسیدها به عنوان کاتالیزور دارای معایبی همچون پایداری حرارتی پایین و مساحت سطح کم ( $1-10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) می‌باشند. به منظور بهبود ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپلی‌اسیدها آن‌ها را بر روی بسترهای کاتالیزوری مناسب قرار می‌دهند که باعث افزایش مساحت سطح و بهبود عملکرد کاتالیزوری آن‌ها می‌شود. بسترهای کاتالیزوری ترکیباتی هستند که مواد دارای فعالیت کاتالیزوری را در سطح خود پراکنده می‌کنند. در این پروژه هتروپلی‌اسیدهای تهیه شده به کمک پیوندهای یونی بر روی بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین قرار داده شد و از آن به عنوان کاتالیزگر ناهمگن استفاده گردید. پلی‌آنیلین یکی از قدیمی‌ترین پلیمرهای رسانای سنتزی است که هدایت الکتریکی بالای آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است از دیگر ویژگی‌های آن می‌توان به روش سنتز آسان آن و مساحت سطح بالا اشاره کرد. کاتالیزگرهای تهیه شده به وسیله آنالیزهای FT-IR، UV-vis، ICP، TGA و EDX شناسایی و در اپوکسایش سیکلواکتن به کار گرفته شدند. اپوکسیدها ترکیبات حلقوی سه عضوی می‌باشند که از اپوکسایش آلکن‌ها تولید می‌شوند این مواد حد واسط‌های مهمی در شیمی آلی محسوب می‌شوند و همچنین به عنوان مواد اولیه برای تهیه گستره‌ی وسیعی از مواد شیمیایی و دارویی کاربرد دارند.

**کلمات کلیدی:** هتروپلی‌آنیون‌ها، پلی‌اکسومتال‌ها، هتروپلی‌اسیدها، نانوالیاف پلی‌آنیلین، اپوکسایش، آلکن‌ها، سیکلواکتن

مقاله برگرفته شده از پایان نامه:

M. Mirzaee , R. Hosseinbeigi , (1395) Epoxidation of Cyclooctene Catalyzed by 12-Molybdophosphoric Acid and 12-Molybdosilicate Acid Supported on Polyaniline as Heterogeneous Catalysts , The 24<sup>nd</sup> Iranian Seminar of Organic Chemistry, 24-26 Aug. 2016. Azarbaijan Shahid Madani University

# فهرست مطالب

## فصل اول

- ۱-۱ پلی اکسومتال ها ..... ۲
- ۱-۱-۱ ایزوپلی آنیون ها ..... ۳
- ۱-۱-۲ هتروپلی آنیون ها ..... ۴
- ۱-۲-۱-۱ ساختار کگین ..... ۴
- ۱-۲-۱-۲ ساختار اندرسون-اوانس ..... ۵
- ۱-۲-۱-۳ دکستر-سیلورتون ..... ۶
- ۱-۲-۱-۴ ساختار ولز-داوسن ..... ۷
- ۱-۲-۱-۵ ساختار پرایسلر ..... ۸
- ۱-۱-۳ ساختار ثانویه هتروپلی آنیون ها ..... ۹
- ۱-۱-۴ خصوصیات هتروپلی اسیدها ..... ۱۰
- ۱-۱-۵ کاربردهای هتروپلی اسیدها ..... ۱۲
- ۱-۱-۶ به کارگیری هتروپلی اسیدها در فرآیندهای کاتالیزوری ..... ۱۲
- ۱-۲-۲ بسترهای کاتالیزوری ..... ۱۴
- ۳-۱ پلی آنیلین ..... ۱۵
- ۱-۳-۱ روش شیمیایی سنتز نانوالیاف پلی آنیلین ..... ۱۶
- ۲-۳-۱ روش الکتروشیمیایی سنتز پلی آنیلین ..... ۱۷

۱۴-۱	اپوکسایش آلکن‌ها	۱۸
۱-۴-۱	مروری بر کارهای گذشته	۱۸
۲-۴-۱	مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها	۲۲
۵-۱	جمع‌بندی	۲۴

## فصل دوم

۱-۲	بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها	۲۶
۱-۱-۲	مواد و معرف‌های به کار گرفته شده	۲۶
۲-۱-۲	دستگاه و تجهیزات استفاده شده	۲۷
۱-۲-۱-۲	دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)	۲۷
۲-۲-۱-۲	دستگاه طیف سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)	۲۸
۳-۲-۱-۲	دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-VIS)	۲۸
۴-۲-۱-۲	دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)	۲۸
۵-۲-۱-۲	دستگاه EDX و FE-SEM	۲۸
۶-۲-۱-۲	دستگاه آنالیز عنصری ICP	۲۹
۷-۲-۱-۲	دستگاه طیف سنج مادون قرمز (IR)	۲۹
۳-۱-۲	تهیه هتروپلی‌اسید $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$	۳۰
۴-۱-۲	تهیه هتروپلی‌اسید $H_3[PMo_{12}O_{40}]$	۳۰
۵-۱-۲	تهیه بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین	۳۱



- ۶-۱-۲ نشانندن هتروپلی اسیدهای  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$  و  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  بر روی بستر پلی آنیلین ..... ۳۲
- ۷-۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HSiMo-PANI و HPMo-PANI در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها (اولفین‌ها) ..... ۳۲
- ۱-۷-۱-۲ بررسی اثر نوع حلال ..... ۳۳
- ۲-۷-۱-۲ بررسی اثر زمان ..... ۳۳
- ۳-۷-۱-۲ بررسی اثر نوع اکسنده ..... ۳۴
- ۴-۷-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده ..... ۳۵
- ۵-۷-۱-۲ بررسی اثر دما ..... ۳۶
- ۶-۷-۱-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزور ..... ۳۶
- ۷-۷-۱-۲ بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزگرهای بازیافت شده در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۳۷
- ۸-۷-۱-۲ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها (اولفین‌ها) با استفاده از دو کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI و HPMo-PANI ..... ۳۷

## فصل سوم

- ۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزگرها ..... ۴۰
- ۱-۱-۳ شناسایی هتروپلی اسیدها ..... ۴۰
- ۲-۱-۳ شناسایی بستر پلی آنیلین ..... ۴۲
- ۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپلی اسیدهای تهیه شده بر روی بستر پلی آنیلین به روش UV-vis ..... ۴۵
- ۴-۱-۳ شناسایی کاتالیزگرهای تهیه شده و بررسی پایداری گرمایی آن‌ها ..... ۴۸

۲-۳	بررسی کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo-PANI و HSiMo-PANI در واکنش
۵۵	اپوکسایش آلکن‌ها .....
۵۶	۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال .....
۶۰	۲-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده .....
۶۳	۳-۲-۳ بررسی اثر زمان .....
۶۶	۴-۲-۳ بررسی مقدار اکسنده .....
۶۹	۵-۲-۳ بررسی اثر دما .....
۷۱	۶-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر .....
۷-۲-۳	بررسی بازیابی دو کاتالیزگر HPMo-PANI و HSiMo-PANI در اپوکسایش
۷۵	سیکلواکتن .....
۸-۲-۳	بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo-PANI و
۷۸	HSiMo-PANI .....
۹-۲-۳	جمع بندی شرایط بهینه در سیستم‌های کاتالیزوری HPMo-PANI و HSiMo-
۸۱	PANI .....
۱۰-۲-۳	مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با کاتالیزگر HPMo-PANI در
۸۲	حضور اکسنده‌ی TBHP .....
۱۱-۲-۳	مقایسه توانایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo-PANI و HSiMo-PANI با
۸۴	دیگر کاتالیزگرهای بر پایه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها .....
۸۶	۳-۳ آینده نگری .....
۸۷	محاسبات .....

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): ایزوپلی آنیون‌ها [۵]..... ۳
- شکل (۲-۱): ساختار  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$ ،  $\epsilon$  هتروپلی آنیون نوع کگین [۲]..... ۵
- شکل (۳-۱): ساختار اندرسون-اوانس [۸]..... ۶
- شکل (۴-۱): ساختار دکستر-سیلورتون [۵]..... ۶
- شکل (۵-۱): ساختار ولز-داوسن [۹]..... ۷
- شکل (۶-۱): ساختار آنیون پرایسلر [۱۰]..... ۸
- شکل (۷-۱) ساختار هتروپلی اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}].6H_2O$  [۲]..... ۹
- شکل (۸-۱): واکنش اپوکسایش استایرن با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید نشانده شده بر سطح زیرکونیای آمورف [۱۷]..... ۱۴
- شکل (۹-۱): مکانیزم پلیمریزاسیون آنیلین [۲۲]..... ۱۷
- شکل (۱۰-۱): اپوکسایش کاتالیزوری ۱-بوتن در حضور کاتالیزگر فسفوتنگستیک اسید و  $H_2O_2$  [۳۳]..... ۱۹
- شکل (۱۱-۱): اپوکسایش کاتالیزوری لیمون با استفاده از  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{32-}$  پشתיبانی شده بر بستر آمبرلیت [۳۵]..... ۲۰
- شکل (۱۲-۱): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن توسط تتسویا و همکارانش [۳۶]..... ۲۱

- شکل (۱-۱۳): واکنش اپوکسایش آلکن‌ها، بررسی شده به‌وسیله‌ی ایشی و همکارانش [۳۷]..... ۲۲
- شکل (۱-۱۴): مکانیسم اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها ارائه شده توسط ایشی و همکارانش [۲]..... ۲۳
- شکل (۳-۱): طیف FT-IR ترکیب  $H_4[SiMo_{12}O_{40}].nH_2O$  ..... ۴۱
- شکل (۳-۲): طیف FT-IR ترکیب  $H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$  ..... ۴۲
- شکل (۳-۳): طیف FT-IR نانوالیاف پلی‌آنیلین ..... ۴۳
- شکل (۳-۴): تصاویر FE-SEM نانوالیاف پلی‌آنیلین با بزرگنمایی‌های مختلف ..... ۴۴
- شکل (۳-۵): طیف UV-vis محلول  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار هتروپلی‌اسید  $H_4[SiMo_{12}O_{40}].nH_2O$  بر روی بستر پلی‌آنیلین ..... ۴۶
- شکل (۳-۶): طیف UV-vis محلول  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار هتروپلی‌اسید  $H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$  بر روی بستر پلی‌آنیلین ..... ۴۷
- شکل (۳-۷): طیف FT-IR : a نانوالیاف پلی‌آنیلین : b کاتالیزگر HPMo-PANI : c کاتالیزگر HSiMo-PANI ..... ۴۹
- شکل (۳-۸): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI ..... ۵۰
- شکل (۳-۹): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI ..... ۵۱
- شکل (۳-۱۰): تصاویر FE-SEM کاتالیزگر HPMo-PANI با بزرگنمایی‌های مختلف ..... ۵۲
- شکل (۳-۱۱): تصاویر FE-SEM کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI با بزرگنمایی‌های متفاوت ..... ۵۳
- شکل (۳-۱۲): آنالیز EDX کاتالیزگر HPMo-PANI ..... ۵۴

شکل (۳-۱۳): آنالیز EDX کاتالیزگر HSiMo-PANI..... ۵۵

شکل (۳-۱۴): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI..... ۵۶

شکل (۳-۱۵): نمودار اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱

میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسندهی TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-

PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه..... ۵۹

شکل (۳-۱۶): نمودار اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱

میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-

PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه..... ۵۹

شکل (۳-۱۷): نمودار اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول

سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور

ناهمگن HPMo-PANI در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه..... ۶۲

شکل (۳-۱۸): نمودار اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول

سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور

ناهمگن HSiMo-PANI در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه..... ۶۲

شکل (۳-۱۹): نمودار بررسی اثر زمان در واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر

حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر

HPMo-PANI..... ۶۵

شکل (۳-۲۰): نمودار بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱

میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم

HPMo-PANI..... ۶۵

شکل (۳-۲۱): نمودار بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه مقادیرهای گوناگون از اکسنده ی TBHP با ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور HPMo-PANI در مدت زمان ۹۰ دقیقه..... ۶۸

شکل (۳-۲۲): نمودار بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه مقادیرهای گوناگون از اکسنده ی TBHP با ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور HSiMo-PANI در مدت زمان ۶۰ دقیقه..... ۶۸

شکل (۳-۲۳): نمودار بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور HPMo-PANI در مدت ۹۰ دقیقه..... ۷۰

شکل (۳-۲۴): نمودار بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱۵ میلی گرم کاتالیزور HSiMo-PANI در مدت ۶۰ دقیقه..... ۷۱

شکل (۳-۲۵): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo-PANI در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۹۰ دقیقه..... ۷۴

شکل (۳-۲۶): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo-PAN در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۶۰ دقیقه..... ۷۴

شکل (۳-۲۷): نمودار بررسی بازیابی کاتالیزگر HPMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۲۱ و ۲ دی کلرواتان و مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت ۹۰ دقیقه..... ۷۷

شکل (۳-۲۸): نمودار بررسی بازیابی کاتالیزگر HSiMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۲۱ و ۲ دی کلرواتان و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت ۶۰ دقیقه..... ۷۷

شکل (۳-۲۹): مکانیسم احتمالی اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزگر HPMo-PANI و اکسندهی TBHP..... ۸۳

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱): مقایسه ثابت تفکیک هتروپلی‌اسیدهای نوع کگین و اسیدهای معدنی  
دیگر [۲]..... ۱۱
- جدول (۱-۲) مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)..... ۲۷
- جدول (۱-۳): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر HPMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس..... ۵۷
- جدول (۲-۳): بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده‌ی TBHP با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر HSiMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس..... ۵۸
- جدول (۳-۳): بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور ناهمگن HPMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس..... ۶۰
- جدول (۴-۳): بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور ناهمگن HSiMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس..... ۶۱
- جدول (۵-۳): بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال و ۲۰ میلی‌مول کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر HPMo-PANI در شرایط رفلکس..... ۶۳



جدول (۳-۶): بررسی اثر زمان واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر

حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر

۶۴ HSiMo-PANI در شرایط رفلاکس.....

جدول (۳-۷): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱

میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی

گرم از کاتالیزور HPMo-PANI به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلاکس..... ۶۶

جدول (۳-۸): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱

میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی

گرم از کاتالیزور HSiMo-PANI به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس..... ۶۷

جدول (۳-۹): بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به همراه

۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم

کاتالیزور HPMo-PANI در مدت ۹۰ دقیقه..... ۶۹

جدول (۳-۱۰): بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به همراه

۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱۵ میلی گرم

کاتالیزور HSiMo-PANI در مدت ۶۰ دقیقه..... ۷۰

جدول (۳-۱۱): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo-PANI در واکنش اپوکسایش ۰/۵

میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۹۰

دقیقه در شرایط رفلاکس..... ۷۲

جدول (۳-۱۲): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo-PANI در واکنش اپوکسایش ۰/۵

میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۶۰

دقیقه در شرایط رفلاکس..... ۷۳

- جدول (۳-۱۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر HPMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلکس..... ۷۵
- جدول (۳-۱۴): بررسی بازیابی کاتالیزگر HSiMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس..... ۷۶
- جدول (۳-۱۵): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن‌های گوناگون با مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-PANI، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و در مدت زمان‌های مختلف..... ۷۹
- جدول (۳-۱۶): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن‌های گوناگون با مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-PANI، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و در مدت زمان‌های مختلف..... ۸۰
- جدول (۳-۱۷): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگرهای HPMo-PANI و HSiMo-PANI..... ۸۱
- جدول (۳-۱۸) مقایسه کاتالیزگرهای HPMo-PANI و HSiMo-PANI با کاتالیزگرهای مشابه..... ۸۵

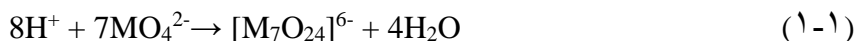
## فصل اول

### مقدمه

## ۱-۱ پلی اکسومتال‌ها

پلی اکسومتال‌ها دسته‌ای از ترکیبات خوشه‌ای با پیوند فلز-اکسیژن می‌باشند. این ترکیبات برای اولین بار در سال ۱۸۲۶ توسط دانشمندی به نام برزلیوس<sup>۱</sup> تهیه شدند، او توانست از واکنش آمونیوم مولیبدات  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  با فسفریک اسید کریستال‌های زرد رنگ فسفومولیبدات را تهیه نماید. در سال ۱۹۳۳ هم دانشمندی به نام کگین<sup>۲</sup> این ترکیبات را به وسیله‌ی آنالیز X-Ray مورد شناسایی قرار داد و ساختار خوشه‌ای را برای آن‌ها در نظر گرفت [۱].

پلی اکسومتال‌ها به دو دسته‌ی ایزوپلی‌آنیون و هتروپلی‌آنیون تقسیم می‌شوند. هر کدام از فلزات واسطه می‌توانند در این ساختارها به‌عنوان فلز اصلی قرار گیرند که معمولاً فلزاتی همچون مولیبدن، تنگستن و وانادیوم بیشترین کاربرد را دارند. اتم اکسیژن نیز به‌عنوان لیگاند به فلز مرکزی متصل می‌شود. در ساختار هتروپلی‌آنیون‌ها، علاوه بر فلز مرکزی و لیگاند اکسیژن، هترواتم نیز حضور دارد که این هترواتم معمولاً عناصری همچون فسفر، آرسنیک، سیلیسیم، ژرمانیم و بور می‌باشند. این ترکیبات از واکنش خودتجمعی در محیط اسیدی تشکیل می‌شوند که در اثر واکنش با کاتیون مزدوج به صورت نمک جامد متبلور می‌شوند. [۲،۳]



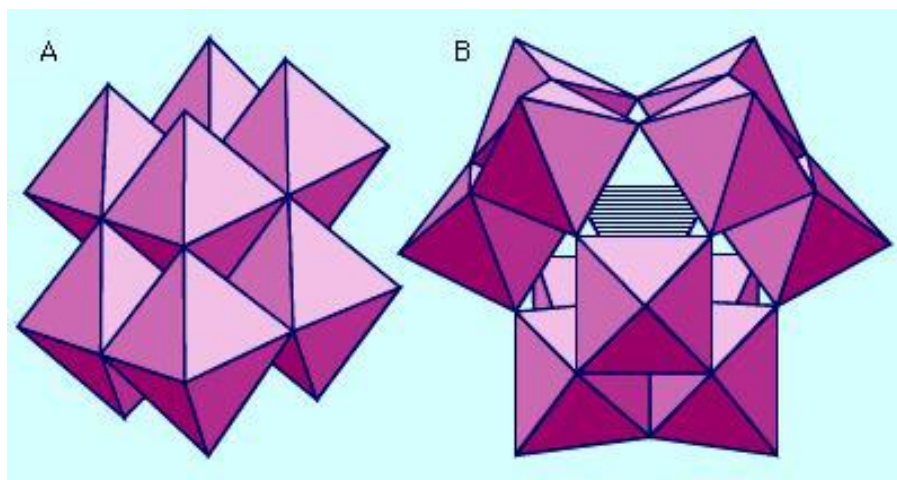
---

1-Berzelius  
2-keggin

به طور کلی واحدهای ساختاری پلی اکسومتالها به صورت  $MO_n$  در نظر گرفته می شوند که  $n$  عدد کوئوردیناسیون فلز می باشد و معمولا مساوی با ۶ است و در موارد نادر ۴، ۵ و ۷ را نیز می تواند اختیار کند [۲].

### ۱-۱-۱ ایزوپلی آنیون ها

ایزوپلی آنیون ها دارای فرمول عمومی  $[M_nO_y]^{p-}$  می باشند که واحدهای  $MO_6$  هشت وجهی به صورت گوشه مشترک و لبه مشترک در کنار هم قرار گرفته اند. تعدادی از این آنیون ها شامل واحدهای چهاروجهی  $MO_4$  نیز می باشند. شکل (۱-۱) [۴،۵].



شکل (۱-۱): ایزوپلی آنیون ها [۵].

## ۱-۱-۲ هتروپلی آنیون‌ها

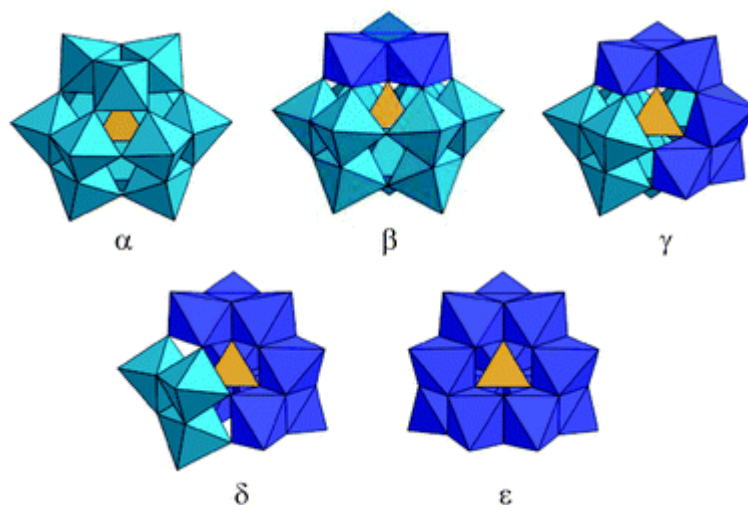
ساختار اولیه‌ی هتروپلی آنیون‌ها شامل ترکیبی از پلی آنیون، کاتیون و آب تبلور می‌باشد که این ساختار خود به پنج دسته تقسیم می‌شود و شامل ساختارهای: کگین، اندرسون-اوانس<sup>۱</sup>، دکستر-سیلورتون<sup>۲</sup>، ولز-داوسن<sup>۳</sup> و پرایسلر<sup>۴</sup> می‌باشند. ساختار منظم و سه بعدی هتروپلی آنیون‌ها ساختار ثانویه نامیده می‌شود که کاتیون‌های انتهایی و مولکول‌های دیگر در این ساختار قرار می‌گیرند که معمولاً به صورت کریستالی است اما به صورت آمورف نیز می‌تواند وجود داشته باشد. ساختار سوم تغییرپذیر و انعطاف پذیر است که به عوامل مختلفی از جمله نوع کاتیون و ساختار پلی آنیون بستگی دارد [۶].

## ۱-۱-۲-۱ ساختار کگین

این ساختار که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است دارای فرمول عمومی  $[XM_{12}O_{40}]^{9-}$  و تقارن  $T_d$  می‌باشد. اتم X در مرکز ساختار با کوئوردیناسون چهاروجهی به صورت  $XO_4$  قرار دارد که به وسیله‌ی دوازده هشت‌وجهی  $MO_6$  احاطه شده است. ایزومر  $\alpha$  کگین از چهار واحد  $M_3O_{13}$  که از طریق اتصال گوشه‌ای به هم متصل شده‌اند به دست می‌آید و هر واحد  $M_3O_{13}$  متشکل از سه هشت‌وجهی با اشتراک لبه‌ای می‌باشد. هترواتم در مرکز این ساختار قرار گرفته و از طریق اتصال با یک اکسیژن مشترک از هر واحد سه تایی، یک چهاروجهی را در مرکز به وجود می‌آورد. ایزومرهای ساختاری دیگر کگین از چرخش  $60^\circ$  درجه ی  $M_3O_{13}$  ایجاد می‌شوند. که  $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$  به ترتیب از چرخش یک، دو، سه و چهار واحد  $M_3O_{13}$  به وجود می‌آیند [۲، ۷].

---

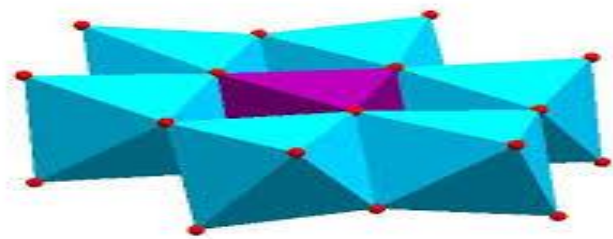
1-Anderson-Evans  
2-Dexter-Silverton  
3-Vells-Dawson  
4-Peryssler



شکل (۲-۱): ساختار  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  هتروپلی آنیون نوع کگین [۲].

### ۱-۲-۲-۱ ساختار اندرسون-اوانس

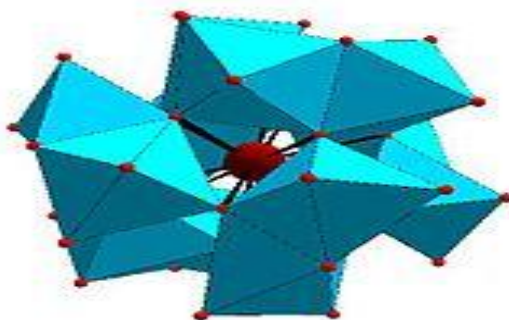
این ساختار متشکل از شش هتروپلی آنیون می باشد که در آن شش واحد هشت وجهی به صورت حلقه‌ی بسته از طریق اتصال لبه‌ای ایجاد شده است و هترواتم حفره‌ی هشت وجهی مرکزی را اشغال کرده است. در سال ۱۹۴۸ دانشمندی به نام اندرسون به وسیله‌ی آنالیز X-Ray ساختار تک بلور  $[\text{Te}^{6+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  را مورد بررسی قرار داد و در سال ۱۹۷۴ دانشمندی به نام اوانس با مطالعه‌ی دقیق تر بر روی این آنیون ساختار آن را مورد تایید قرار داد و موقعیت تمامی اتم‌ها را مشخص نمود. نمونه‌ای از ساختار اندرسون-اوانس<sup>۱</sup> در شکل (۳-۱) نشان داده شده است [۸].



شکل (۱-۳) : ساختار اندرسون-اوانس [۸].

### ۱-۱-۲-۳ دکستر-سیلورتون

این ساختار کمتر متداول بوده و دارای فرمول عمومی،  $[XM_{12}O_{42}]^{12-}$  می باشد که M می تواند مولیبدن (VI) و X می تواند سریم (IV) یا توریم (IV) را اختیار کند. در این ساختار اتم مرکزی به وسیله ی ۱۲ اتم اکسیژن احاطه شده که به صورت یک بیست وجهی وجود دارد. واحدهای  $MO_6$  اکتاهدرال از طریق دو وجه به هم متصل شده اند. ساختار آنیونی  $H_8[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$  در سال ۱۹۸۲ مورد تأیید قرار گرفت. نمونه ای از ساختار دکستر-سیلورتون در شکل (۱-۴) نشان داده شده است [۵].



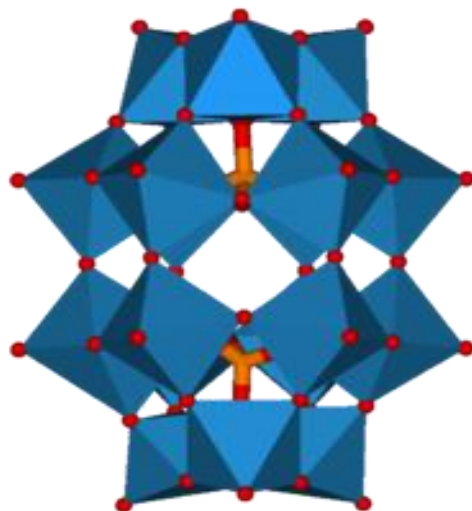
شکل (۱-۴) : ساختار دکستر-سیلورتون [۵].



## ۱-۲-۴ ساختار ولز-داوسن

این ساختار دارای فرمول عمومی  $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$  می‌باشد که در آن  $X^{n+}$  به‌عنوان هترواتم مرکزی (فسفر (V)، آرسنیک (V)، گوگرد (VI) و فلوتور) بوسیله واحدهای هشت وجهی  $MO_6$  احاطه شده است.

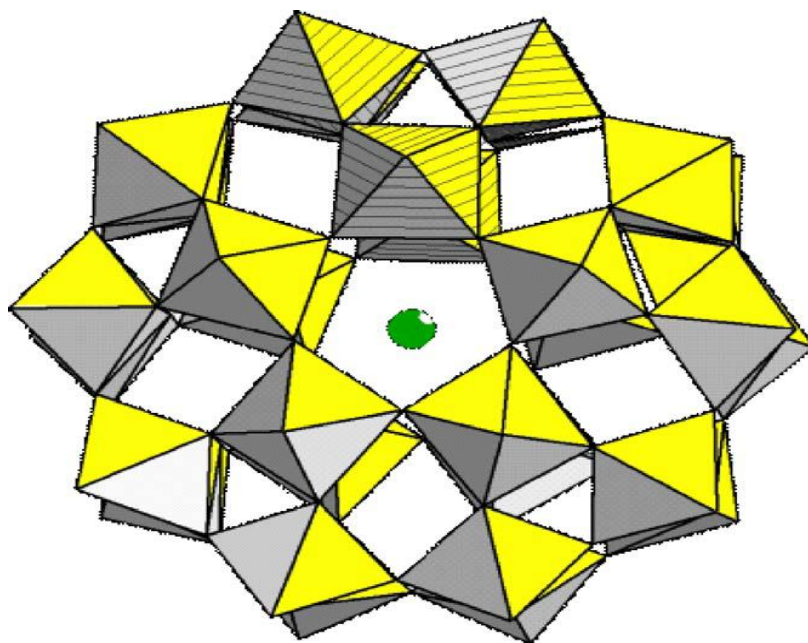
چرخش  $60^\circ$  درجه‌ی یکی از واحدهای  $M_3O_{13}$  ایزومر  $\beta$  را به وجود می‌آورد. این نوع ساختار در سال ۱۹۵۳ توسط دانشمندی به نام داوسن<sup>۱</sup> کشف شد، وی به‌وسیله‌ی آنالیز X-Ray کمپلکس ۹-تنگستو فسفات این ساختار را مورد بررسی قرار داد. در این آنیون چهار صفحه‌ی افقی وجود دارد که اتم‌های M دارای آرایش هشت‌وجهی می‌باشند و دو هترواتم X به صورت چهاروجهی و به‌وسیله‌ی واحدهای  $MO_6$  لبه مشترک و گوشه مشترک احاطه شده‌اند. شکل (۱-۵) [۹].



شکل (۱-۵): ساختار ولز-داوسن [۹].

## ۱-۲-۵ ساختار پرایسلر

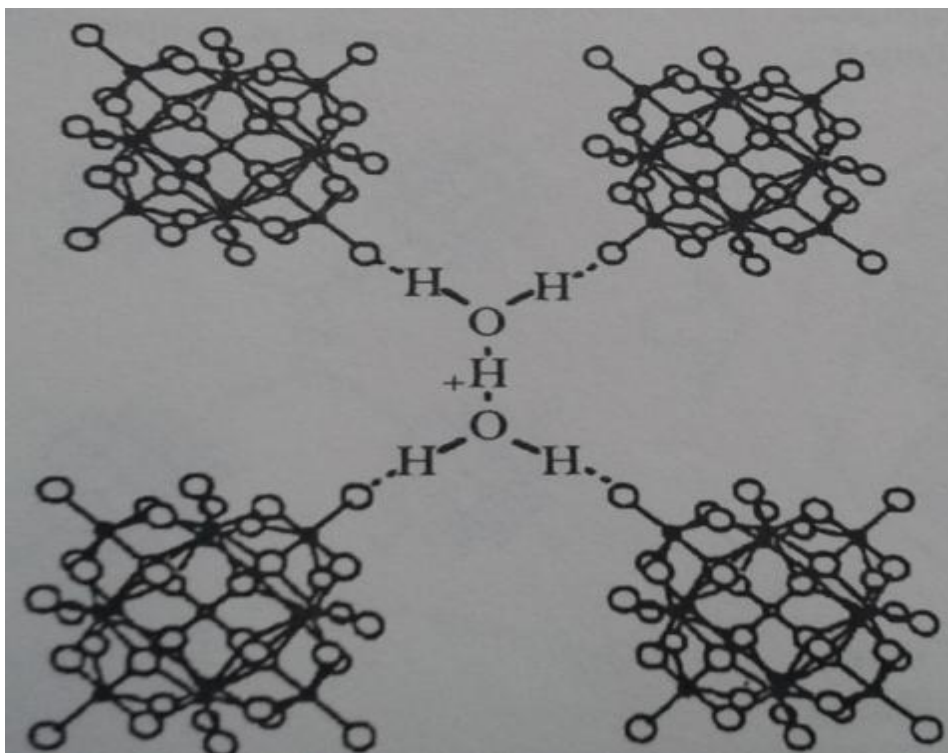
این ساختار شامل ۳۰ اتم فلزی و دارای یک محور تقارن می‌باشد. ترکیب  $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$  دارای ساختار پرایسلر<sup>۱</sup> می‌باشد و شامل پنج واحد  $\text{WO}_6$  است که به یکدیگر متصل شده‌اند و اتم‌های فسفر در یک صفحه قرار گرفته‌اند و چهار صفحه‌ی موازی با صفحه‌ی فسفر وجود دارد. اتم‌های تنگستن به گونه‌ای در این صفحات توزیع شده‌اند که هر صفحه‌ی بیرونی دارای پنج اتم تنگستن است و هر صفحه داخلی دارای ۱۰ اتم تنگستن می‌باشد. شکل (۶-۱) [۱۰].



شکل (۶-۱): ساختار آنیون پرایسلر [۱۰].

### ۳-۱-۱ ساختار ثانویه هتروپلی آنیون‌ها

در ساختار ثانویه تعداد زیادی مولکول آب در فضای بین هتروپلی آنیون‌ها قرار دارند. این آب تبلور به وسیله‌ی افزایش حرارت از ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تبخیر و از ساختار خارج می‌شود. میزان درجه‌ی کریستالیزاسیون هتروپلی‌اسیدها با میزان آب تبلور متغیر است. ساختار هتروپلی‌اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$  به وسیله‌ی آنالیز X-Ray تک بلور در شکل (۷-۱) نشان داده شده است. این ساختار دارای آرایش مکعبی مرکزپر می‌باشد که پروتون هیدراته  $H_5O_2^+$ ، به وسیله چهار پیوند هیدروژنی با اکسیژن  $W=O$  انتهایی، به چهار آنیون مجاور متصل شده است [۲].



شکل (۷-۱) ساختار هتروپلی‌اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$  [۲].

## ۴-۱-۱ خصوصیات هتروپلی اسیدها

هتروپلی اسیدها به دلیل تنوع بالا در بار الکتریکی، اندازه و همچنین ماهیت شیمیایی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی می‌باشند. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به مقاومت حرارتی، اسیدیته، حلالیت و خواص اکسایشی-کاهشی اشاره کرد [۱۱].

مقاومت حرارتی هتروپلی اسیدها از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد به ویژه در مواردی که از آن‌ها به‌عنوان کاتالیزگر هتروژن استفاده می‌شود. بسیاری از هتروپلی اسیدهای نوع کگین دارای مقاومت حرارتی بالایی می‌باشند و می‌توانند تا دمای ۳۰۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد را تحمل کنند. تخریب حرارتی هتروپلی اسیدها فرآیند پیچیده‌ی چند مرحله‌ای می‌باشد که معمولاً در بالاتر از این دما اتفاق می‌افتد [۲، ۱۲].

هتروپلی اسیدها، اسیدهای برونستد بسیار قوی هستند و پروتون‌های ساختار نوع کگین در محلول‌های آبی به‌طور کامل تفکیک می‌شوند pKa هتروپلی اسیدهای نوع کگین در مقایسه با سایر اسیدهای معدنی بسیار کمتر می‌باشد که نشان دهنده‌ی قدرت اسیدی بسیار بالای آن‌ها است. در جدول (۱-۱) اسیدیته‌ی چند گونه هتروپلی اسید نوع کگین با چند اسید معدنی مقایسه شده است [۲].

جدول (۱-۱): مقایسه ثابت تفکیک هتروپولی‌اسیدهای نوع کگین و اسیدهای معدنی دیگر [۲].

Acid	Media		
	Acetone	Ethanol	Acetic acid
$H_3PW_{12}O_{40}$	1.6	1.6	4.77
$H_3PMo_{12}O_{40}$	2.0	1.8	4.70
$H_4PW_{11}VO_{40}$	1.8	–	4.74
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2.0	2.0	4.97
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2.1	–	4.78
$H_2SO_4$	–	–	7.0
HCl	4.0	–	8.4
$HNO_3$	–	3.57	10.1

هتروپولی‌اسیدها انرژی شبکه‌ی کمی دارند و به شدت در آب و حلال‌های آلی حاوی اکسیژن مانند الکل‌های ساده حل می‌شوند که البته حلالیت این ترکیبات به انرژی حلالیت کاتیون نیز بستگی دارد. پارامترهای گوناگونی مانند الکترون‌گاتیویته، آنتالپی تشکیل اکسیدها و پتانسیل یونیزاسیون برای بررسی خواص اکسایشی-کاهش‌ی هتروپولی‌اسیدها به کار برده می‌شود که البته نتایج به‌دست آمده تا حد زیادی به روش کاهش بستگی دارد [۲، ۱۲].

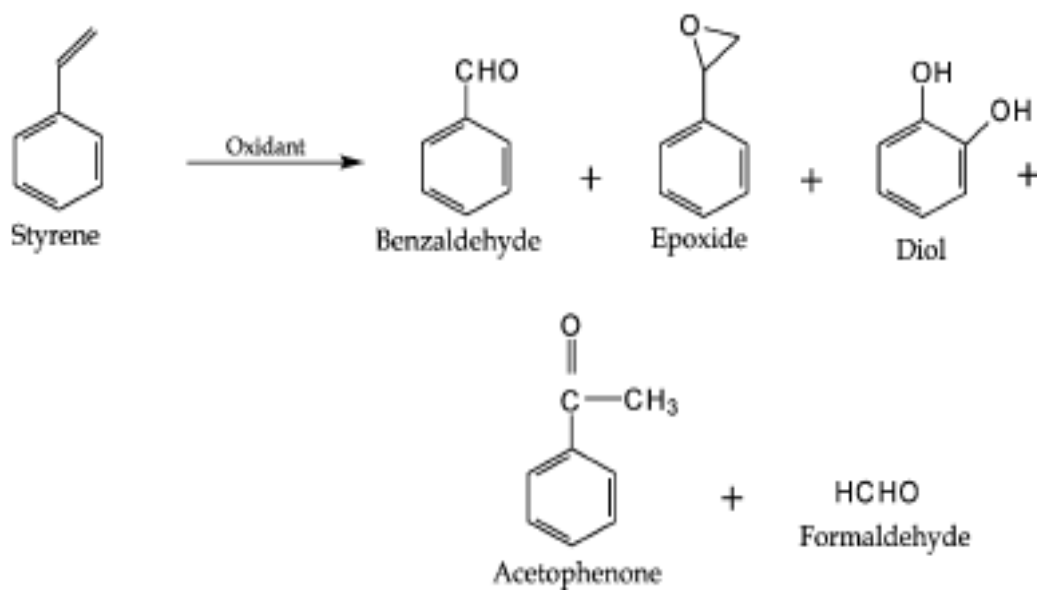
## ۵-۱-۱ کاربردهای هتروپلی‌اسیدها

هتروپلی‌اسیدها با داشتن ویژگی‌های متنوع مانند پتانسیل اکسایش-کاهش، اسیدیته بالا و توزیع بار سطحی متقارن، کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی و صنعتی پیدا کرده‌اند. از کاربردهای پزشکی هتروپلی‌اسیدها می‌توان به فعالیت ضد سرطان و ضد ویروسی اشاره کرد. تحقیقات نشان داده است انواع مختلفی از پلی‌تنگستات‌ها و پلی‌مولیبدات‌ها دارای خواص گسترده ضد توموری و ضد ویروس HIV می‌باشند. و فعالیت ضد توموری آن‌ها در مقایسه با سایر داروهای تجاری بسیار مطلوب ارزیابی شده است. برای مثال مهار کردن رشد تومور در سرطان روده‌ی بزرگ به‌وسیله‌ی  $[Mo_7O_{24}][NH_3Pri]_6$  ۵۴٪ گزارش شده، در حالی که داروی ۵-فلوروپوراسیل میزان ۴۴٪ از رشد تومور جلوگیری کرده است [۱۳]. همچنین پلی‌تنگستات‌ها و پلی‌مولیبدات‌ها در شیمی تجزیه برای شناسایی برخی عناصر مانند توریم، آنتیموان، تیتانیوم، زیرکونیوم و ژرمانیوم به کار برده می‌شوند. هتروپلی‌اسیدها با دارا بودن پایداری حرارتی و انعطاف پذیری ساختاری بالا در مقایسه با کاتالیزورهای آلی و معدنی فعالیت کاتالیزوری بیشتری از خود نشان می‌دهند. همچنین در واکنش‌های فاز مایع به‌عنوان کاتالیزگر صنعتی نیز به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۴].

## ۶-۱-۱ به‌کارگیری هتروپلی‌اسیدها در فرآیندهای کاتالیزوری

با توجه به قدرت اسیدی بالا و عملکرد اکسایشی-کاهشی هتروپلی‌اسیدها، این ترکیبات در طیف گسترده‌ای از واکنش‌های کاتالیزوری به‌صورت همگن و ناهمگن کاربرد دارند. همان‌طور که گفته شد هتروپلی‌اسیدها به‌راحتی در آب و حلال‌های قطبی حل می‌شوند و به‌عنوان کاتالیزگر همگن به کار گرفته می‌شوند از جمله کاربردهای صنعتی هتروپلی‌اسیدها به‌عنوان کاتالیزگر می‌توان به هیدراسیون پروپن

(۱۹۷۲)، ایزوبوتن (۱۹۸۴)، n-بوتن (۱۹۸۹) و پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران (۱۹۸۷) اشاره کرد [۱۵]. کاتالیزگرهای اسیدی معدنی مانند HF و اسیدکلریدریک و یا سولفوریک اسید باعث ایجاد پسماندهای سمی و خورنده می‌شوند که در صورت ورود به محیط زیست و اکوسیستم‌ها آلودگی‌های جبران ناپذیری را به وجود می‌آورند. به‌علاوه جداسازی این کاتالیزگرها از محیط واکنش امری دشوار و پرهزینه می‌باشد. از طرفی هتروپلی‌اسیدها با توجه به قدرت اسیدی بالا، عدم ایجاد خوردگی و حداقل میزان تولید آلودگی توجه زیادی را در فرآیندهای کاتالیزوری به خود جلب کرده‌اند. ایراد اصلی این ترکیبات مساحت سطح کم (۱-۱۰ m<sup>2</sup>) آن‌ها می‌باشد که برای غلبه بر این مشکل آن‌ها را بر روی بسترهای کاتالیستی قرار می‌دهند. کاتالیزگرهای ناهمگن تولید شده به این روش به راحتی و با روش‌هایی همچون صاف کردن و یا سانتریفیوژ از محیط واکنش جدا می‌شوند و تا چندین مرتبه توانایی بازیافت و به‌کارگیری دوباره را دارا می‌باشند. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای بر روی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپلی‌اسیدها انجام شده است. به‌عنوان مثال دو هتروپلی اسید ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید و ۱۲-مولیبدوسیلیسیک اسید در واکنش‌های کاتالیزوری زیادی شرکت کرده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به: هیدروسولفورزدایی (مک کیلنی ۱۹۵۷)، اپوکسیداسیون الفینها (شنگ و زازانگ ۱۹۶۸)، آلکیلاسیون (شندروا و همکارانش ۱۹۶۷، سبولسکی و هنکه ۱۹۷۱)، تهیه ترکیبات کربونیل‌دار اشباع (ثبت اختراع بریتانیا ۱۹۶۵) و اکسیداسیون مستقیم بنزن به فنول (ثبت اختراع بریتانیا ۱۹۶۹) اشاره کرد [۱۶]. در یک پژوهش علمی محققین از نشاندن ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید بر روی زیرکونیای آمورف کاتالیزگر ناهمگنی تهیه کردند و آن را در واکنش اپوکسایش استایرن به‌کار گرفتند. در این کار مقادیر بارگزاری مختلفی از ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید بر روی زیرکونیای آمورف بررسی شد و کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش اپوکسایش به‌کار گرفته شدند که علاوه بر محصول اپوکسید محصولات جانبی دیگری نیز برای این واکنش به‌دست آمد. شمای کلی واکنش در شکل (۱-۸) نشان داده شده است [۱۷].



شکل (۸-۱): واکنش اپوکسایش استایرن با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید نشانده شده بر سطح زیر کونیای آمورف [۱۷].

## ۲-۱ بستریهای کاتالیزوری

همان‌طور که در بخش قبلی گفته شد لازم است که برای افزایش مقاومت حرارتی و افزایش مساحت سطح، هتروپلی‌اسیدها بر روی بستریهای کاتالیستی نشانده شوند. بستریهای کاتالیستی موادی هستند که ترکیبات کاتالیزوری را در سطح خود پراکنده می‌کنند و علاوه بر موارد گفته شده سبب افزایش فعالیت کاتالیزگر نیز می‌شوند.

این افزایش فعالیت کاتالیزوری می‌تواند به دلایل زیر باشد:

۱- افزایش مساحت سطح ترکیبات کاتالیزوری با پخش کردن آنها بر روی بستر با مساحت بالا.



۲- بهبود پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی شامل: مقاومت در برابر پخت حرارتی، جلوگیری از تجزیه شدن، تغییرات شیمیایی، تبخیر شدن و همچنین تقویت قدرت مکانیکی در برابر فشرده شدن و سایش.

۳- بهبود عملکرد کاتالیزوری اجزای فعال از طریق فعل و انفعالات شیمیایی یا الکترونی بین بستر و ترکیب نشانده شده.

۴- اصلاح ساختار هندسی و ساختار منافذ، که با پدیده‌ی انتقال جرم رابطه‌ی مستقیمی دارند.

از طرفی می‌توان بسترهای کاتالیستی را به دو دسته‌ی بسترهای معدنی (سرامیک‌ها) و یا بسترهای آلی (پلیمری) تقسیم بندی کرد. از جمله بسترهای معدنی می‌توان به اکسیدهای فلزی، پروسکایت‌ها و زئولیت‌ها اشاره کرد که در رابطه با این بسترها مقالات زیادی منتشر شده است. بسترهای پلیمری نیز با توجه به خواص منحصر به فردی که دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از پرکاربردترین بسترهای پلیمری می‌توان به پلی‌آنیلین، پلی‌استایرن، پلی‌آمینواسیدها و پلی‌متیل‌متاکریلات اشاره کرد [۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱].

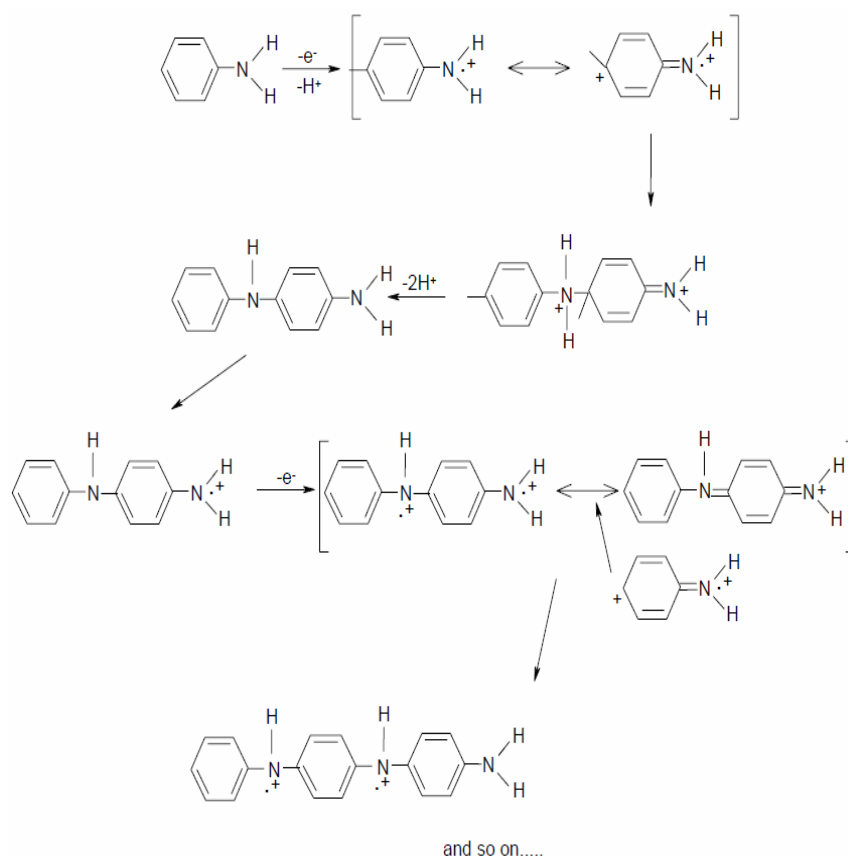
### ۱-۳ پلی‌آنیلین

پلی‌آنیلین یکی از قدیمی‌ترین پلیمرهای رسانای سنتزی است که هدایت الکتریکی بالای آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است از دیگر ویژگی‌های آن می‌توان به روش سنتز آسان و مساحت سطح بالا اشاره کرد. تا به امروز کاربردهای گسترده‌ای در مورد پلی‌آنیلین گزارش شده است [۲۲] که می‌توان به مواردی همچون استفاده در تولید ابرخازن‌ها [۲۳، ۲۴]، ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی [۲۵، ۲۶]، تهیه باتری‌های خورشیدی [۲۷] و استفاده به‌عنوان پوشش ضد خوردگی جهت جایگزینی ترکیبات مضر کروم‌دار در اسکلت ساختاری ساختمان‌ها و دستگاه‌ها نام برد. پلی‌آنیلین به روش شیمیایی و

الکتروشیمیایی در محیط اسیدی تهیه می شود که انتخاب روش به نوع کاربرد آن بستگی دارد. اما در صورت نیاز به فیلمهای نازک، خواص و خلوص بهتر، روش الکتروشیمیایی توصیه می شود [۲۲].

### ۱-۳-۱ روش شیمیایی سنتز نانوالیاف پلی آنیلین

پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین در محیط اسیدی انجام می شود در این محیط نمک رسانای امرالدین<sup>۱</sup> (ES) با انحلال مونومرهای آنیلین تشکیل می شود. شکل (۱-۹) مکانیزم پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین را با استفاده از یک معرف اکسندۀ نشان می دهد. در مرحله اولیه مکانیسم فرم رادیکال کاتیون آنیلین تشکیل شده و در مرحله بعد، پارا آمینو دی فنیل آمین با آروماتیزاسیون متوالی دی کاتیون (مزدوج شدن N- و پارا رادیکال کاتیون) تهیه می شود. در ادامه با استفاده از اکسید کننده های قوی مانند آمونیوم پرسولفات، پلی آنیلین با فرم کاملاً اکسایش یافته تهیه می شود. [۲۲]



شکل (۹-۱): مکانیزم پلیمریزاسیون آنیلین [۲۲].

### ۲-۳-۱ روش الکتروشیمیایی سنتز پلی آنیلین

سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین از نوع واکنش ترکیب رادیکالها است که به وسیله پدیده نفوذ کنترل می شود. الکتروپلیمریزاسیون عموماً در محیط اسیدی به سه روش انجام می گیرد: گالوانواستاتیک (در محدوده ۱ تا ۱۰ میلی آمپر)، پتانسیواستاتیک (در محدوده ۰/۲- تا ۱ ولت بر حسب الکتروود کالومل اشباع، SCE)، و سیکلیک ولتامتری (بین ۰/۲- تا ۱ ولت بر حسب SCE). در این روش ها مونومر رادیکال کاتیون بر روی سطح الکتروود تشکیل شده و مزدوج دو رادیکال با حذف دو پروتون منجر به تشکیل فرم پارا آمینو فنول می شود. رشد زنجیره با اکسیداسیون دیمر و مونومر روی سطح الکتروود

ادامه می یابد، در این مسیر رادیکال کاتیون الیگومر، با رادیکال کاتیون مونومر مزدوج شده و در نهایت پلی آنیلین حاصله به وسیله اسید موجود در محلول دوپه می شود [۲۲].

## ۴-۱ اپوکسایش آلکنها

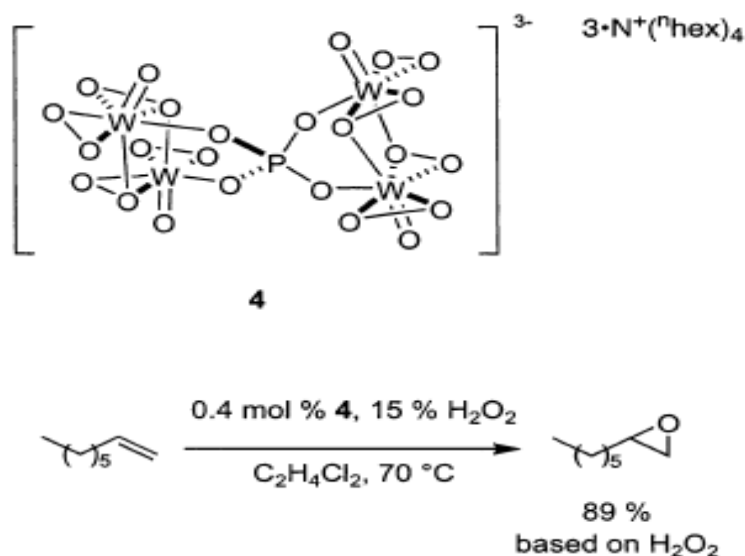
اپوکسیدها ترکیبات حلقوی سه عضوی می باشند که از اپوکسایش آلکنها تولید می شوند این مواد حدواسطه‌هایی مهم در شیمی آلی محسوب می شوند و همچنین به عنوان مواد اولیه برای تهیه گستره‌ی وسیعی از مواد شیمیایی و دارویی کاربرد دارند. در صنعت برای تولید رزین‌های اپوکسی، رنگ‌ها، صنایع نساجی، صنایع آرایشی، شوینده‌ها، عوامل محافظت در برابر خوردگی و سورفکتانت‌ها نیز از این مواد استفاده می شود. برای تولید اپوکسیدها از یک عامل اکسیژن دهنده در حضور یک کاتالیزگر استفاده می شود. در گذشته برای تهیه این محصولات همواره از کاتالیزگرهایی استفاده می شد که با تولید آلودگی همراه بود. امروزه محققین به دنبال روش‌هایی هستند که محصولات اپوکسید را با حداقل میزان تولید آلودگی تهیه کنند [۲۸، ۲۹، ۳۰].

## ۱-۴-۱ مروری بر کارهای گذشته

در سال‌های اخیر محققین بسیاری برای تولید محصولات اپوکسید با استفاده از هتروپلی‌اسیدها بهره برده‌اند و سیستم‌های متنوع و کارآمدی بدین منظور توسعه یافته است. یوشینا<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۵ با به کار گیری  $[1,2-H_2SiV_2W_{10}O_{40}]^{4-}$  و عامل اکسندهی  $H_2O_2$ ، اپوکسایش آلکنها را با

عملکرد و بازده بالا انجام داده‌اند [۳۱]. در پژوهش دیگری اپوکسایش آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزگر مونی و انادیوم فسفومولیدات  $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$  و اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید (TBHP) مورد آزمایش قرار گرفته است، در گزارش‌های دیگری Ru و Fe در فسفومولیدات‌ها جایگزین شده و برای این فرایند مورد استفاده قرار گرفته است. اخیراً نمک سزیم فسفومولیدات نیز تهیه شده که برای اکسایش آلکن‌ها مفید واقع شده است.

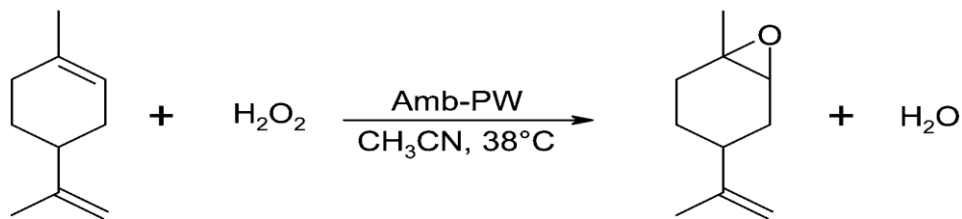
در سیستم‌های کاتالیزوری دیگر، مشتقات تنگستیک اسید ( $H_2WO_4$ ) و مولیبدیک اسید برای اکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها، به همراه اکسنده  $H_2O_2$  مورد استفاده قرار گرفته که نمونه‌ای از آن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. این نوع کاتالیزگرها (پلی اکسومتال‌ها) بازده بیشتری نسبت به دیگر کاتالیزگرهای اپوکسایش از خود نشان داده‌اند [۳۲، ۳۳].



شکل (۱-۱): اپوکسایش کاتالیزوری ۱-بوتن در حضور کاتالیزگر فسفوتنگستیک اسید و  $H_2O_2$  [۳۳].

در سال ۲۰۰۰ جرج گیلبارد<sup>۱</sup> و همکارانش اپوکسایش کاتالیزوری سیکلوهگزن را به وسیله ی کاتالیزگر ناهمگن پروکسوتنگستیک نشانده شده بر بستر پلی متاکریلات و عامل اکسنده ی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حلال دی اکسان انجام دادند که در زمان ۴ ساعت و دمای ۷۰ درجه سانتی گراد محصول اپوکسید با بازده ۸۴ درصد به دست آمد [۳۴].

در سال ۱۹۹۹ ویلا<sup>۲</sup> و همکارانش اپوکسایش کاتالیزوری لیمون را به وسیله ی کاتالیزگر ناهمگن  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{32-}$  نشانده شده بر بستر آمبرلیت و عامل اکسنده ی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حلال استونیتریل و دمای ۳۸ درجه سانتی گراد انجام دادند که محصول اپوکسید با بازده ۸۴ درصد و انتخاب پذیری ۸۵ درصد به دست آمد شکل (۱-۱) [۳۵].



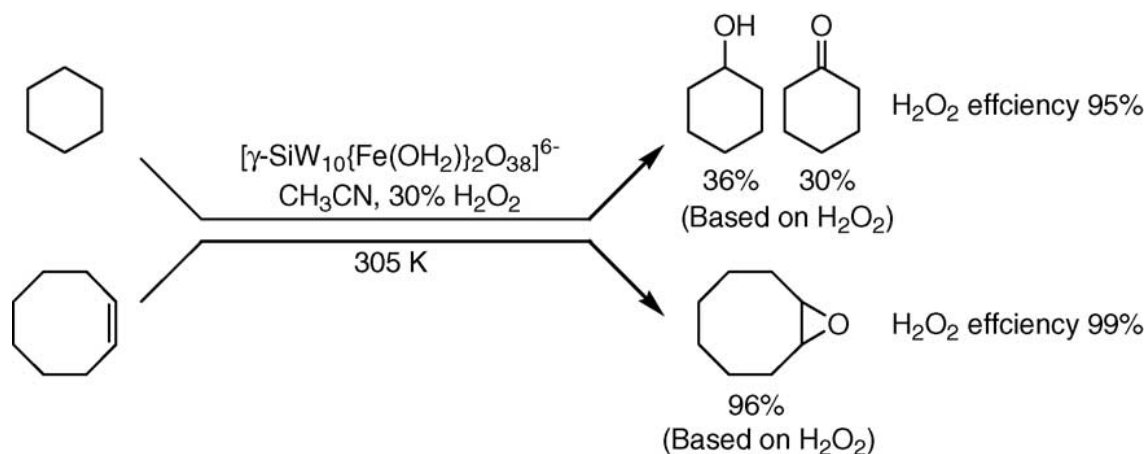
84% Conversion, 85% Selectivity

شکل (۱-۱): اپوکسایش کاتالیزوری لیمون با استفاده از  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{32-}$  پشتیبانی شده بر بستر آمبرلیت [۳۵].

در سال ۱۹۹۹ تتسویا<sup>۳</sup> و همکارانش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها و الکل ها را با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن  $[\gamma-SiW_{10}\{Mn^{III}(OH_2)_2O_{38}\}]^{6-}$  در حلال استونیتریل و در حضور عامل اکسنده ی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

1-Gelbard  
2-Vella  
3-Tetsoya

مورد بررسی قرار دادند. در دمای ۳۰۵ درجه کلوین برای اپوکسایش سیکلواکتن، محصول اپوکسید با بازده ۹۶ درصد به دست آمد شکل (۱۲-۱) [۳۶].



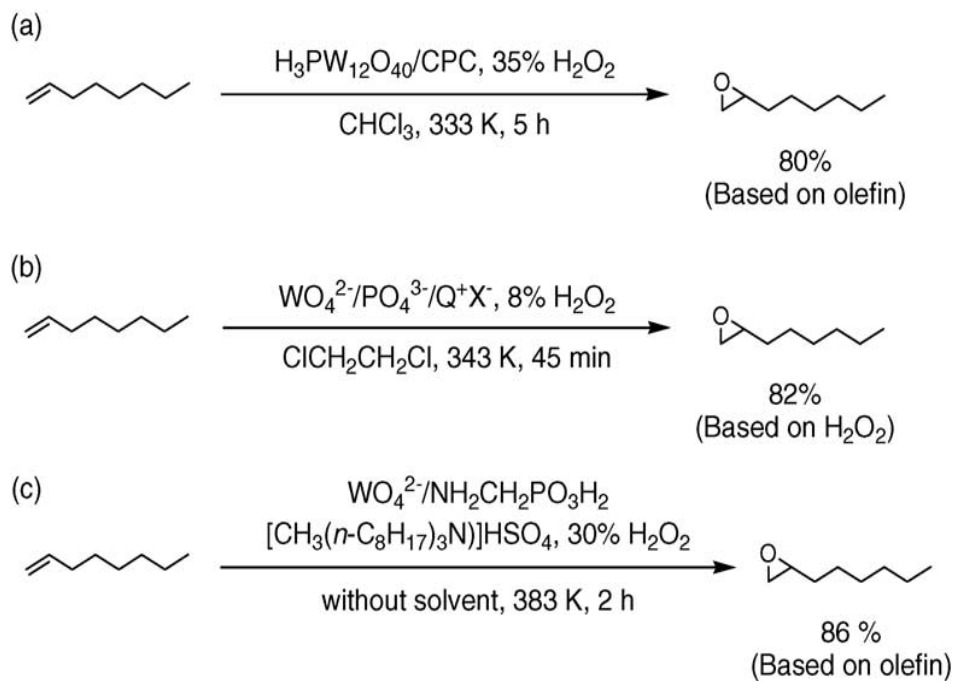
شکل (۱۲-۱): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن توسط تتسویا و همکارانش [۳۶].

در سال ۲۰۰۴ کارویا<sup>۱</sup> و همکارانش واکنش اپوکسایش آلکن‌ها را به وسیله‌ی کاتالیزگر ناهمگن پروکسوآکسیدیک نشانده شده بر بستر سیلیکای اصلاح شده انجام دادند. در این واکنش از  $\text{H}_2\text{O}_2$  به‌عنوان اکسنده و استونیتریل به‌عنوان حلال استفاده شده است. برای سیکلواکتن در مدت زمان ۱ ساعت محصول اپوکسید با بازده ۹۹ درصد به دست آمد [۳۶].

ایشی<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۱۹۸۸ واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها را به وسیله‌ی پلی‌اکسومتال‌ها و همچنین  $\text{H}_2\text{O}_2$  به‌عنوان عامل اکسنده مورد بررسی قرار دادند. در این واکنش از حلال‌های مختلفی

1-Kazoya  
2-Ishi

همچون دی کلرواتان و کلروفرم استفاده شده است، در تمامی موارد بازده واکنش بالاتر از ۸۰ درصد بوده و در مورد آلکن‌های حلقوی واکنش تا حد کامل شدن پیش رفته است. در شکل (۱-۱۳) نمونه‌ای از واکنش‌های انجام شده مشاهده می‌شود [۳۷].



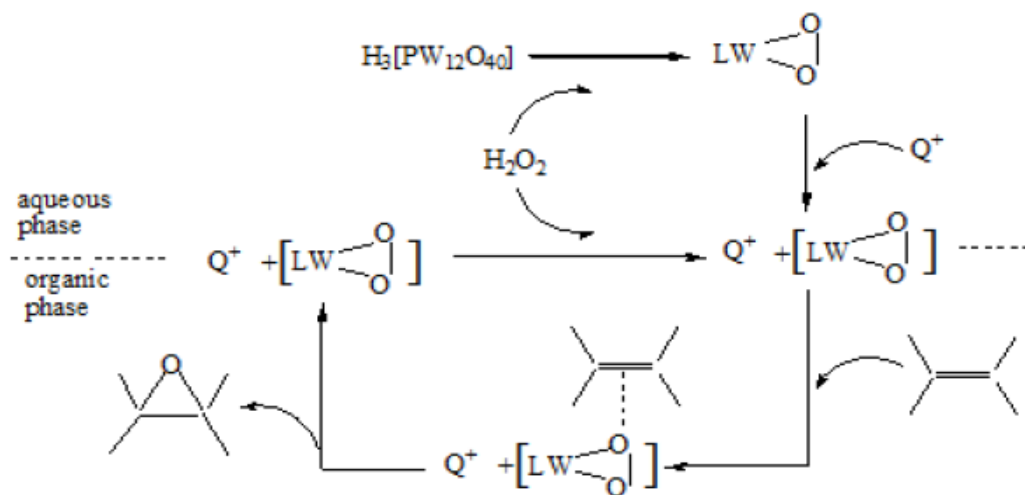
شکل (۱-۱۳): واکنش اپوکسایش آلکن‌ها، بررسی شده به وسیله‌ی ایشی و همکارانش [۳۷].

## ۱-۴-۲ مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها

ایشی و همکارانش نشان دادند که پلی‌اکسومتال‌های حاوی فلز مولیبدن و تنگستن می‌توانند کاتالیزگرهای مفیدی برای انجام واکنش اپوکسایش آلکن‌ها در حضور اکسنده‌ی مناسب باشند. در این گونه سیستم‌های کاتالیزوری، واکنش اکسایش بسیاری از مواد آلی با هیدروژن پراکسید در فاز همگن



یا ناهمگن همراه با کاتالیزور انتقال فاز امکان پذیر است. در مکانیسمی که توسط ایشی و همکارانش ارائه شده است، یک پروکسوپلی آکسومتال فعال از طریق واکنش هتروپلی آنیون نوع کگین با هیدروژن پراکسید در محلول به دست می آید، در مرحله ی بعد، این ترکیب به کمک کاتالیزگر انتقال فاز به درون فاز آلی نفوذ می کند. سپس اتم اکسیژن کمپلکس پروکسوپلی آکسومتال به آلکن منتقل شده و محصول اپوکسید تولید می شود شکل (۱-۱۴) [۲].



شکل (۱-۱۴): مکانیسم اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها ارائه شده توسط ایشی و همکارانش [۲].

## ۵-۱ جمع‌بندی

در سال‌های اخیر استفاده از نانوکاتالیزورها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این ترکیبات قابلیت کاتالیز کردن بسیاری از واکنش‌های شیمیایی را با حداقل میزان تولید آلودگی دارا می‌باشند. از طرفی این ترکیبات قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارا می‌باشند که همین امر موجب صرفه جویی بالایی در هزینه‌ها می‌شود. استفاده از کاتالیزگرهای اسیدی رایج همچون اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک با تولید آلودگی صنعتی و زیست‌محیطی همراه می‌باشد و جداسازی آن‌ها از محیط واکنش همواره امری مشکل و پرهزینه بوده است. در این تحقیق، تهیه هتروپلی‌اسیدهای ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید و ۱۲-مولیبدوسیلیسیک‌اسید که اسیدهای بسیار قوی به‌شمار می‌روند و همچنین جذب آن‌ها بر روی بستر پلیمری نانوالیاف پلی‌آنیلین مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیزگر هتروژن تهیه شده در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد و پارامترهای گوناگونی مورد بهینه‌سازی قرار گرفت.

## فصل دوم

# بخش تجربی

## ۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

در این پژوهش ابتدا با قرار دادن هتروپلی‌اسیدها بر روی نانوالیاف پلی‌آنیلین، کاتالیزگر هتروژن تهیه شد، سپس کارایی این کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهایی از جمله: نوع حلال، نوع اکسنده، زمان واکنش، مقدار اکسنده و مقدار کاتالیزگر و دما برای این واکنش مورد بهینه‌سازی قرار گرفت.

### ۱-۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده

موادی که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از: آنیلین، آمونیوم پیرسولفات  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، اسید کلریدریک، سدیم مولیبدات  $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  تهیه شده از شرکت BDH، دی‌اتیل اتر، سدیم متاسیلیکات  $(\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3)$ ، آلکن‌ها (سیکلو اکتن، استایرن،  $\alpha$ -پینن،  $\alpha$ -متیل استایرن، ۱-هگزن، ۱-اکتن)، هیدروژن پراکسید (۳۰٪)، هیدروژن پراکسید/اوره، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید تهیه شده از شرکت MERCK.

حلال‌های مورد استفاده: ۱،۲-دی‌کلرواتان  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$ ، متانول  $(\text{CH}_3\text{OH})$ ، استونیتریل  $(\text{CH}_3\text{CN})$ ، کلروفرم  $(\text{CHCl}_3)$ ، کربن تتراکلرید  $(\text{CCl}_4)$ .

## ۲-۱-۲ دستگاه و تجهیزات استفاده شده

### ۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

فرآورده‌های اپوکسایش آلکن‌ها به‌وسیله مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص، شناسایی شدند و مقدار آن‌ها بدست آمد و پیشرفت واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکار ساز یونش شعله ای و ستون silicon DC-200 مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات آن در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول (۱-۲) مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC).

N <sub>2</sub>	گاز حامل
2bar	فشار N <sub>2</sub>
150mol/min	سرعت O <sub>2</sub>
30 ml/min	سرعت H <sub>2</sub>
FID	نوع آشکارساز
SE-30	نوع ستون
60-180C	دما بر حسب نوع آلکن

## ۲-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

همه‌ی طیف‌های IR با استفاده از دستگاه WQF-510a Rayleigh و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

## ۳-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-VIS)

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه UV-VIS شرکت UNICO مدل S-2150UV و سل کوارتز استفاده شد.

## ۴-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)

برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگرهای تهیه شده، از دستگاه آنالیز حرارتی با مدل TGA 209 F1 ساخت شرکت NETZSCH آلمان استفاده شد.

## ۵-۲-۱-۲ دستگاه FE-SEM و EDX

به منظور بررسی مورفولوژی سطح و همچنین تشخیص عناصر موجود در سطح کاتالیزگرهای تهیه شده به ترتیب از آنالیزهای FE-SEM و EDX مدل Mira 3-XMU استفاده شد.

## ۶-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری ICP

آنالیزهای عنصری به وسیله دستگاه ICP ساخت شرکت VARIAN مدل VISTA-PRO انجام شد.

## ۷-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج مادون قرمز (IR)

طیف‌های IR توسط دستگاه مادون قرمز شرکت شیمادزو مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک ثبت شده است.

## ۳-۱-۲ تهیه هتروپولی اسید $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$

برای تهیه این هتروپولی اسید ابتدا ۰/۰۴۲ مول سدیم مولیبدات ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. محلول تا دمای ۸۰ درجه سانتی گراد گرم و سپس ۴ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه شد. در مرحله ی بعد ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۹ مولار سدیم متاسیلیکات ( $Na_2Si_2O_3$ ) به آرامی و در مدت زمان ۶ دقیقه به محلول ابتدایی اضافه شد، سپس ۱۶ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به آرامی به محلول اضافه شد. در این مرحله، لایه رسوب اسید سیلیسیک جدا شد و محلول در دمای اتاق سرد گردید. پس از سرد شدن، محلول به درون قیف جدا کننده منتقل گردید و با اضافه کردن ۲۰ میلی لیتر دی اتیل اتر، طی دو مرحله همراه با تکان دادن شدید، فاز بالا که شامل کمپلکس هتروپولی اترات بود استخراج شد و با قرار گرفتن در مجاورت هوا پس از چند روز بلورهای زرد رنگی تشکیل شدند [۲]. این ترکیب با استفاده از آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه طیف های این ترکیب با داده های موجود در مرجع [۳۸] تهیه این هتروپولی اسید مورد تایید قرار گرفت.

FR-IR(KBr,  $cm^{-1}$ ), 963 (Mo=O), 928 (Si-O), 870 (Mo-Oc-Mo), 810 (Mo-Oe-Mo)

(O<sub>c</sub>: اکسیژن لبه ای ، (O<sub>e</sub>: اکسیژن گوشه ای)

## ۴-۱-۲ تهیه هتروپولی اسید $H_3[PMo_{12}O_{40}]$

برای تهیه این هتروپولی اسید ابتدا ۰/۰۴ مول سدیم مولیبدات ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۰/۰۱ مول سدیم دی هیدروژن فسفات ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ) طی هم زدن شدید به این محلول اضافه شد. در مرحله بعد ۸ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به آرامی به محلول



اضافه شد. محلول زرد رنگ حاصل پس از سرد شدن دو بار و هربار با ۱۰ میلی لیتر دی اتیل اتر به وسیله قیف جدا کننده استخراج شد. فاز پایین که شامل کمپلکس هتروپولی اترات بود در مجاورت هوای محیط قرار داده شد، پس از خارج شدن اتر از محلول کمپلکس، کریستال های هتروپولی اسید تشکیل شدند. برای تایید کردن تشکیل این هتروپولی اسید از اسپکتروسکوپی ارتعاشی استفاده شد، که نتایج به دست آمده از بررسی محصول با مرجع [۳۹] هم خوانی دارد.

FT-IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1067 (P-O), 963 (Mo=O), 870 (Mo-Oc-Mo), 810 (Mo-Oe-Mo)

(اکسیژن لبه ای :  $\text{O}_e$ ) ، (اکسیژن گوشه ای :  $\text{O}_c$ )

## ۲-۱-۵ تهیه بستر نانوالیاف پلی آنیلین

بستر پلی آنیلین مطابق با روش ارائه شده در مراجع [۲۰،۴۰] تهیه شد. ابتدا محلولی حاوی مقدار ۲/۲۸ گرم (۱۰ mmol) آمونیوم پرسولفات (APS) در ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ مولار تهیه شد. سپس در یک ارلن مقدار ۳/۰۶۰ میلی لیتر آنیلین تقطیر شده در ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ مولار کاملاً حل شد. این دو محلول به یکدیگر اضافه شد و طی یک هم زدن شدید رنگ محلول مایل به سبز تیره شد. بعد از سه ساعت هم خوردن آرام، محلول سبز رنگ به مدت ۲۴ ساعت در یک مکان تاریک قرار داده شد و سپس ۳ بار با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

## ۲-۱-۶ نشانندن هتروپلی‌اسیدهای $H_3[PMO_{12}O_{40}]$ و $H_4[SiMO_{12}O_{40}]$ بر روی بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین

به این منظور ابتدا مقدار ۱ گرم از هتروپلی‌اسیدها در ۳۰ میلی لیتر اتانول حل شد. در ارلن دیگر مقدار ۱ گرم پلی‌آنیلین نیز در ۷۰ میلی لیتر اتانول حل شد. این دو محلول به بالن ۲۵۰ میلی لیتری انتقال داده شد و به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. رسوب حاصل پس از سرد شدن به وسیله سانتریفیوژ از محلول جدا شد و چند بار با اتانول شستشو داده شد. مقدار هتروپلی‌اسیدهای قرار گرفته روی بستر با استفاده از آنالیز ICP اندازه گیری شد که برای دو هتروپلی‌اسید  $H_3[PMO_{12}O_{40}]$  و  $H_4[SiMO_{12}O_{40}]$  مقدار ۰/۱۷ میلی‌مول بر گرم جذب انجام شد. دو هتروپلی‌اسید از طریق پیوندهای یونی بر روی بستر پلی‌آنیلین قرار گرفته‌اند.

با نشانندن دو هتروپلی‌اسید  $H_3[PMO_{12}O_{40}]$  و  $H_4[SiMO_{12}O_{40}]$  بر روی بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین (PANI)، در ادامه کاتالیزگرهای تهیه شده به صورت HPMo-PANI و HSiMo-PANI معرفی می‌شوند.

## ۲-۱-۷ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPMo-PANI و HSiMo-PANI در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها (اولفین‌ها)

برای بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده (HPMo-PANI، HSiMo-PANI) در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها، پارامترهای مختلفی از جمله: نوع حلال، نوع اکسنده، زمان واکنش، مقدار اکسنده، اثر دما و مقدار کاتالیزگر مورد بهینه سازی قرار گرفتند.

همچنین این کاتالیزگرهای ناهمگن برای اپوکسایش آلکن‌های دیگری مانند استایرن،  $\alpha$ -پینن،  $\alpha$ -متیل استایرن، ۱-هگزن و ۱-اکتن به کار گرفته شدند. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد.

## ۱-۷-۱-۲ بررسی اثر نوع حلال

به منظور بررسی اثر نوع حلال، در پنج بالن ۱۰ میلی لیتری به ترتیب مقدار ۱ میلی لیتر از حلال‌های ۱ و ۲ دی‌کلرواتان، متانول، استونیتریل، کلروفرم و کربن تترا کلرید به همراه ۲۰ میلی گرم کاتالیزور HPMo-PANI، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی لیتر) و ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتان اضافه شد. هر کدام از بالن‌های حاوی مخلوط واکنش برای مدت ۲۱۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. برای کاتالیزور HSiMo-PANI نیز همین شرایط در نظر گرفته شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج برای دو کاتالیزور HPMo-PANI و HSiMo-PANI به ترتیب در جدول (۱-۳)، شکل (۳-۱۵) و جدول (۳-۲) شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. با توجه به نتایج حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان به عنوان حلال ایده‌آل انتخاب شد و در مراحل بعدی برای بهینه کردن عوامل دیگر مورد بررسی قرار گرفت.

## ۱-۷-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

در این قسمت اثر دو نوع اکسنده ی هیدروژن پراکسید و اوره/ هیدروژن پراکسید با دو حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان و استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. چهار بالن ۱۰ میلی لیتری در نظر گرفته شد.

در دو بالن مقدار ۱ میلی لیتر از حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و اکسنده‌های هیدروژن پراکسید (۰/۲ میلی لیتر) و اوره/ هیدروژن پراکسید (۰/۱۳۱ گرم) و در دو بالن دیگر مقدار ۱ میلی لیتر از حلال استونیتریل و اکسنده‌های هیدروژن پراکسید (۰/۲ میلی لیتر) و اوره/ هیدروژن پراکسید (۰/۱۳۱ گرم) به همراه ۲۰ میلی گرم کاتالیزور و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۱۵۰ دقیقه رفلکس شد.

پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد و نتایج این بررسی‌ها برای کاتالیزور HPMo-PANI در جدول (۳-۳)، شکل (۳-۳) و برای کاتالیزور HSiMo-PANI در جدول (۳-۴)، شکل (۳-۳) (۱۸) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده در این بررسی و همچنین با در نظر گرفتن نتایج قسمت بررسی اثر نوع حلال، ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مناسب‌ترین اکسنده انتخاب و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

## ۲-۱-۷-۳ بررسی اثر زمان

برای بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، در پنج بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI اضافه شد و به ترتیب در زمان‌های ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. همین شرایط برای کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI انجام شد که نتایج حاصل برای کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI در جدول (۳-۵)، شکل (۳-۱۹) و برای کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI در جدول (۳-۶) شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است.

پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج به دست آمده برای کاتالیزگر HPMo-PANI زمان ۹۰ دقیقه و برای کاتالیزگر HSiMo-PANI زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش انتخاب شدند و در مراحل بعدی بهینه سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۱-۷-۴ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی اثر مقدار اکسنده بر پیشرفت واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، در چهار بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به همراه ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI و به ترتیب مقدار ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ میلی لیتر از اکسندهی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ریخته شد و به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. همین مقادیر برای برای کاتالیزور HSiMo-PANI مورد بررسی قرار گرفت با این تفاوت که زمان واکنش برای این کاتالیزور ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج حاصل در جدول های (۷-۳) و (۸-۳) شکل های (۳-۲۱) و (۳-۲۲) ثبت شد. با توجه به این نتایج مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده برای انجام واکنش با هردو کاتالیزگر به عنوان اکسنده بهینه انتخاب شد.

## ۲-۱-۷-۵ بررسی اثر دما

به منظور بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، در دو بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۱ میلی لیتر از حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI و ۰/۴ میلی لیتر از اکسندهی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ریخته شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای محیط و دمای ۴۵ درجه سانتی گراد هم زده شدند. همین مقادیر برای کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI مورد بررسی قرار گرفت با این تفاوت که زمان هم خوردن برای این کاتالیزور ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج حاصل در جدول های (۳-۹) و (۱۰-۳) و شکل های (۳-۲۳) و (۳-۲۴) ثبت شد.

## ۲-۱-۷-۶ بررسی اثر مقدار کاتالیزور

به این منظور در چهار بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و به ترتیب ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI ریخته شد و به مدت ۹۰ دقیقه رفلکس شد. برای کاتالیزگر HSiMo-PANI واکنش های ذکر شده در مدت ۶۰ دقیقه انجام شد و پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول های (۳-۱۱) و (۳-۱۲) و شکل های (۳-۲۵) و (۳-۲۶) ثبت شد. با توجه به نتایج به دست آمده برای کاتالیزگر HPMo-PANI مقدار ۲۰ میلی گرم و برای کاتالیزگر HSiMo-PANI مقدار ۱۵ میلی گرم برای مراحل بعدی اپوکسایش سیکلواکتن در نظر گرفته شدند.

## ۲-۱-۷-۷ بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزگرهای بازیافت شده در اپوکسایش سیکلواکتن

برای بررسی توان کاتالیزوری کاتالیزگرهای بازیافتی، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن برای دو کاتالیزگر ناهمگن مورد نظر و در شرایط بهینه‌ی بدست آمده برای آن‌ها، انجام شد. پس از واکنش کاتالیزگر به‌وسیله‌ی سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جدا شد و با ۱ و ۲ دی‌کلرواتان شست‌وشو داده شد و خشک شد و برای انجام واکنش بازیابی اول مورد استفاده قرار گرفت. هر دو کاتالیزور ۳ بار مورد بازیابی قرار گرفتند و هر بار پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) و شکل‌های (۳-۲۷) و (۳-۲۸) ثبت شد.

## ۲-۱-۷-۸ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها (اولفین‌ها) با استفاده از دو کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI و HSiMo-PANI

در پنج بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول از آلکن‌های استایرن،  $\alpha$ -پینن،  $\alpha$ -متیل استایرن، ۱-هگزن و ۱-اکتن به همراه ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان رفلاکس شد. همین واکنش برای کاتالیزگر HSiMo-PANI انجام شد با این تفاوت که مقدار کاتالیزگر، ۱۵ میلی گرم بود. این واکنش‌ها در مدت زمان‌های مختلفی انجام شدند که پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد و نتایج کامل در جدول‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) ثبت شد.





# بحث و نتیجه گیری

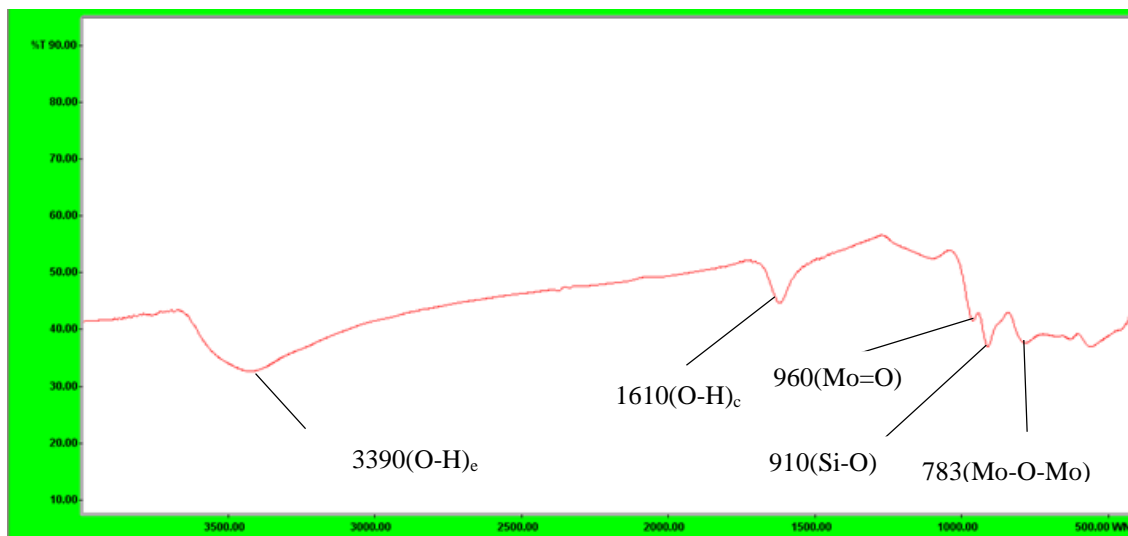
### ۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزورها

تهیه بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین و نشانیدن دو هتروپلی‌اسید ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید و ۱۲-مولیبدو سیلیسیک اسید به منظور تهیه کاتالیزگر ناهمگن، با توجه به روش‌های ارائه شده در بخش‌های (۲-۱-۵)، (۲-۱-۶) انجام شد.

مراحل تهیه‌ی کاتالیزورها با تکنیک‌های طیف‌سنجی ارتعاشی و ICP مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی پایداری گرمایی کاتالیزورهای تهیه شده، آنالیز حرارتی به کار گرفته شد.

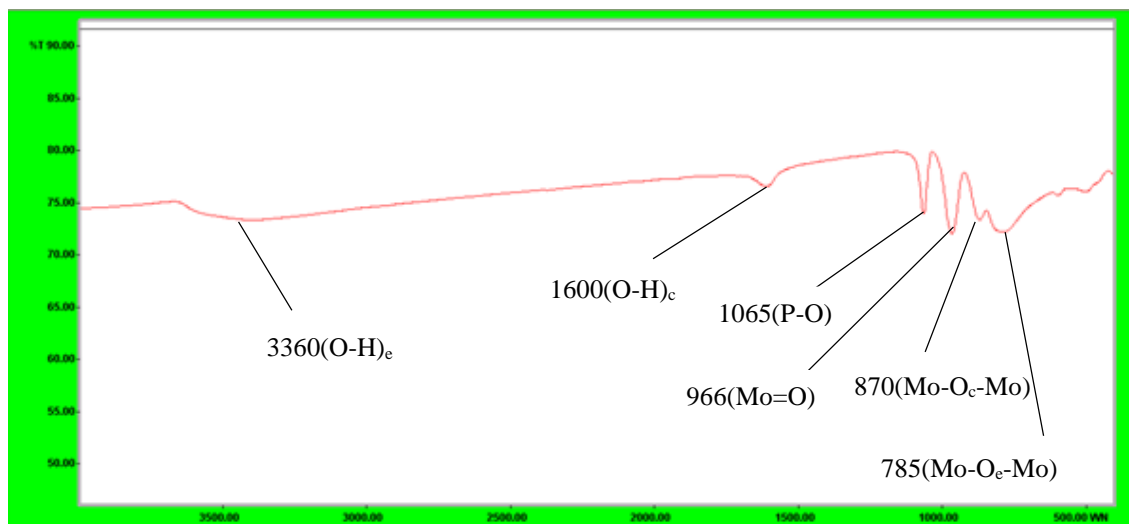
#### ۱-۱-۳ شناسایی هتروپلی‌اسیدها

دو هتروپلی‌اسید ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید و ۱۲-مولیبدوسیلیسیک اسید بر پایه شیوه گزارش شده ۲-۱-۳ و ۳-۱-۴ تهیه شدند و به کمک طیف‌سنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفتند. نوارهای مشاهده شده در ناحیه  $3000-3400\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به پیوند O-H مولکول‌های آب موجود در ساختار بلوری هتروپلی‌اسیدها می‌باشد. ارتعاش خمشی این پیوند نیز در ناحیه  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. طیف FT-IR هتروپلی‌اسید ۱۲-مولیبدوسیلیسیک اسید در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. نوار مشاهده شده در ناحیه  $910\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند Si-O مربوط می‌شود. ارتعاش پیوند Mo=O با نوار ضعیفی که در ناحیه  $960\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد مورد تایید قرار گرفت. نوار مشاهده شده در ناحیه  $783\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند Mo-O-Mo مربوط می‌شود.



شکل (۱-۳): طیف FT-IR ترکیب  $H_4[SiMo_{12}O_{40}].nH_2O$

طیف FT-IR هتروپولی اسید ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. نوار مشاهده شده در ناحیه  $1065\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند P-O مربوط می‌باشد و ارتعاش پیوند Mo=O با نوار مشاهده شده در ناحیه  $966\text{ cm}^{-1}$  تایید می‌شود. نوارهای مشاهده شده در ناحیه  $785\text{ cm}^{-1}$  و  $870\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب وجود پیوند Mo-O<sub>e</sub>-Mo و Mo-O<sub>e</sub>-Mo را تایید می‌کند.



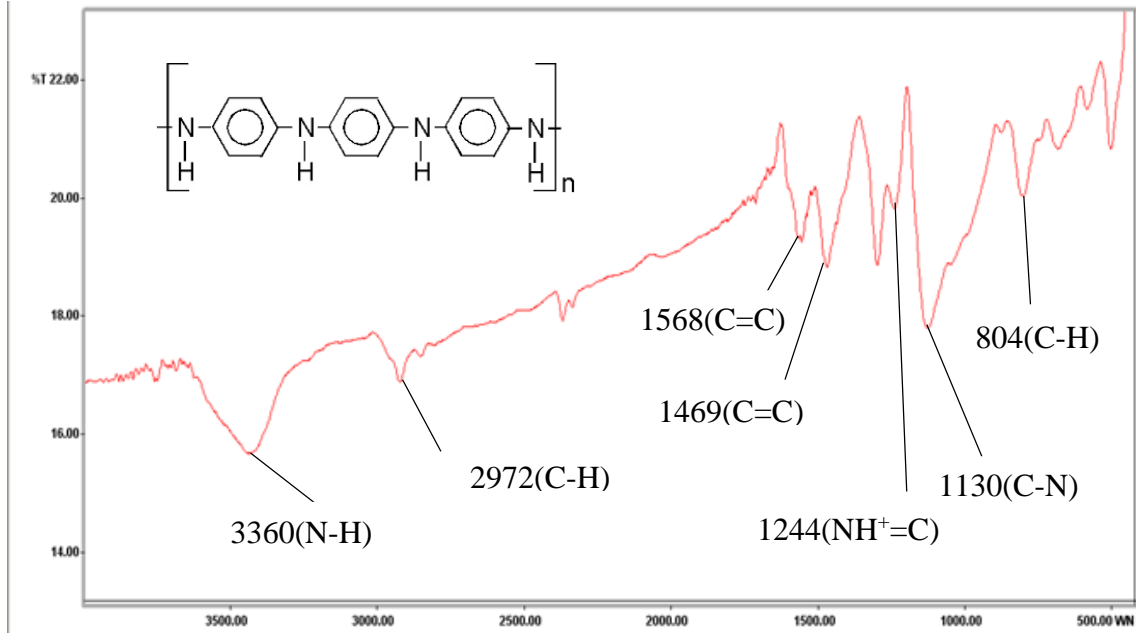
شکل (۳-۲): طیف FT-IR ترکیب  $H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$ .

### ۳-۱-۲ شناسایی بستر نانوالیاف پلی آنیلین

پس از تهیه پلی آنیلین، این ترکیب به کمک طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفت که تصویر آن در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.

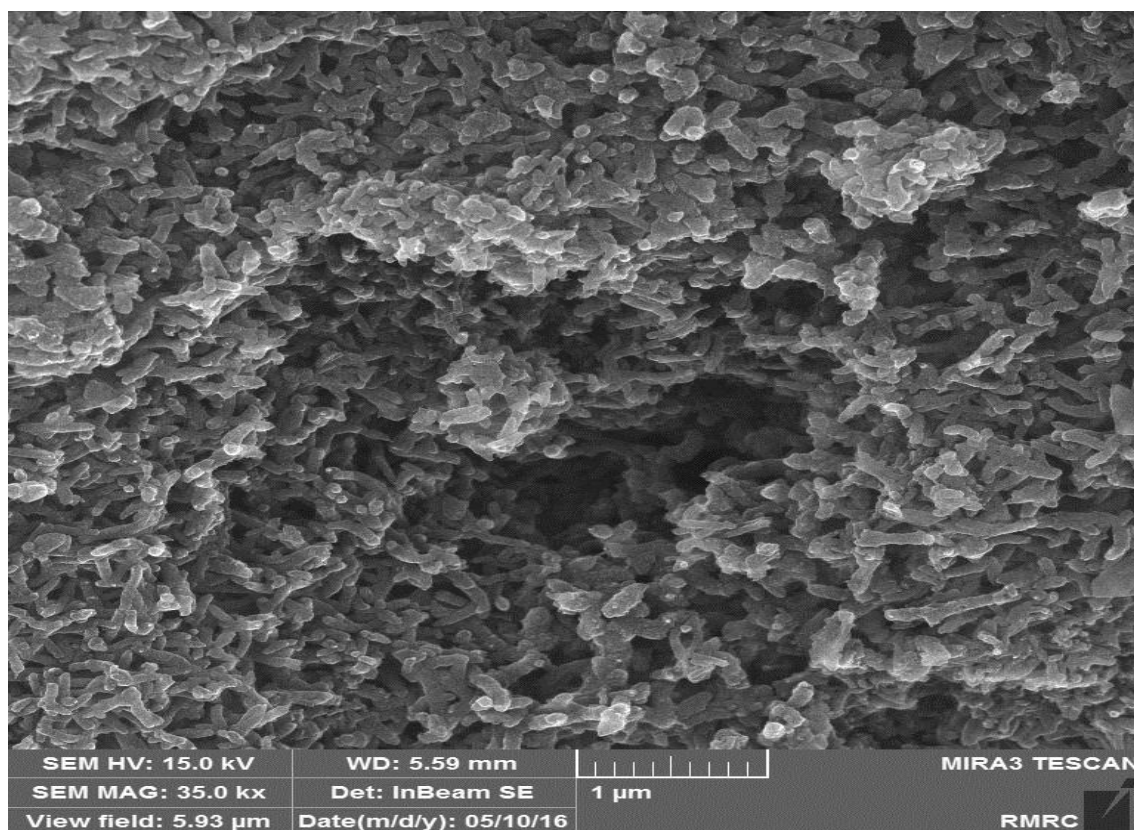
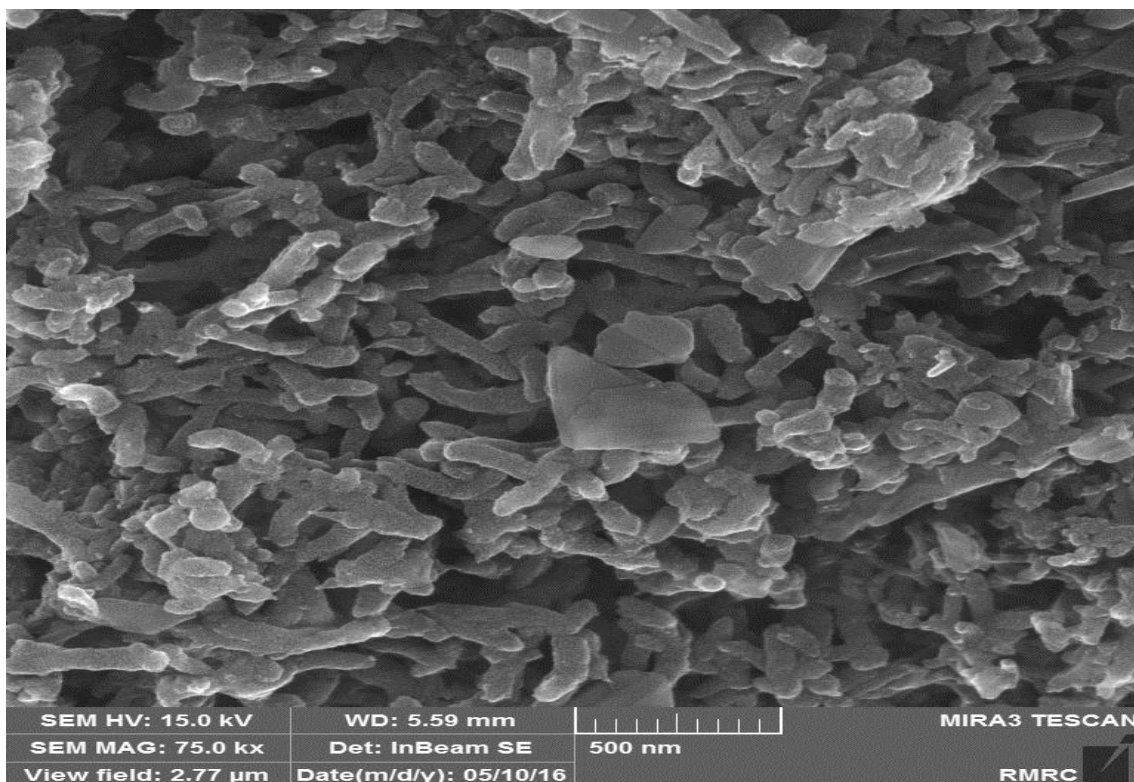
در طیف FT-IR پلی آنیلین نوار مشاهده شده در ناحیه  $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می باشد. ظاهر شدن نوار ضعیفی در  $2972 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H حلقه آروماتیک می باشد. دو نوار کششی در ناحیه  $1568$  و  $1469 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که مربوط به ارتعاشات حلقه آروماتیک می باشد. نوار مربوط به ارتعاش گروه C-N می بایست در ناحیه  $1350 - 1000$  ظاهر شود که نوار مشاهده شده در ناحیه  $1130 \text{ cm}^{-1}$  به این ارتعاش نسبت داده شده است. نوار کششی در ناحیه  $1244 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ترکیب حدواسط  $NH^+=C$  می باشد که نتیجه رزونانس جفت الکترون ناپیوندی روی نیتروژن با حلقه آروماتیک است. نوار خمشی مربوط به C-H

حلقه آروماتیک باید در محدوده  $700-900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شود که نوار مشاهده شده در ناحیه  $804\text{ cm}^{-1}$  به این ارتعاش نسبت داده می شود.



شکل (۳-۳): طیف FT-IR نانوالیاف پلی آنیلین.

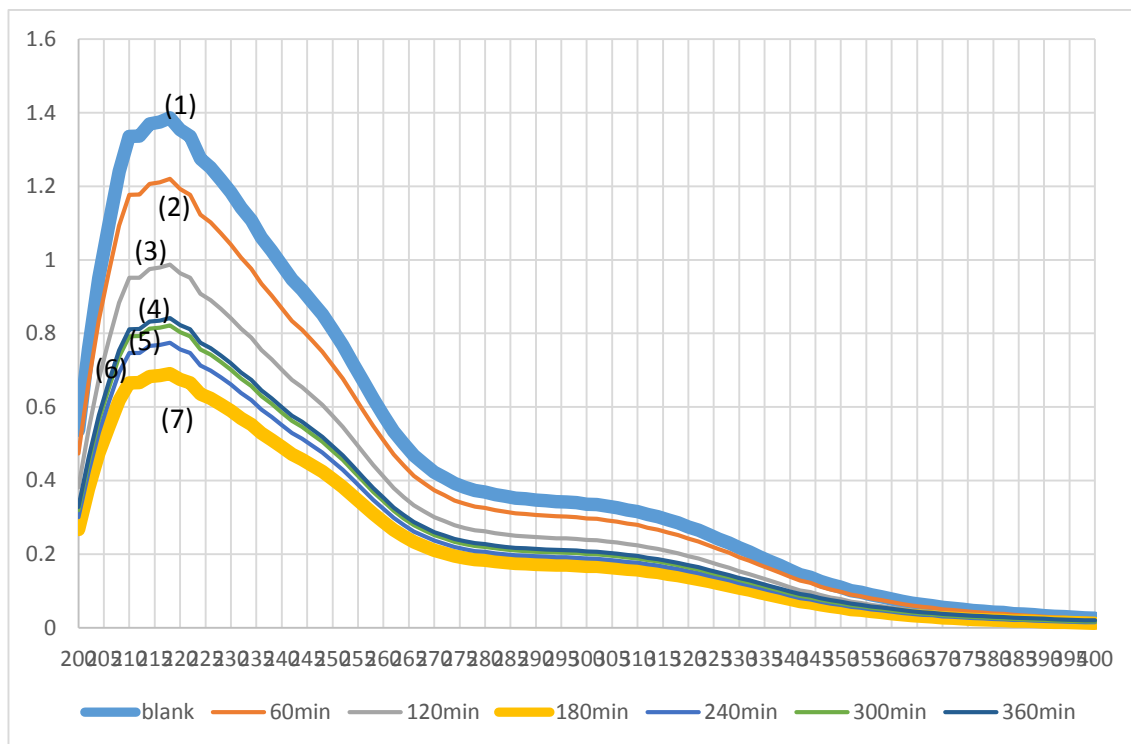
تصاویر FE-SEM پلی آنیلین تهیه شده در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نانوالیاف یکنواخت پلی آنیلین با طول تقریبی ۲۰۰ نانومتر و قطر ۷۰ نانومتر تشکیل شده اند.



شکل (۳-۴): تصاویر FE-SEM نانوالیاف پلی‌آنیلین با بزرگنمایی‌های مختلف.

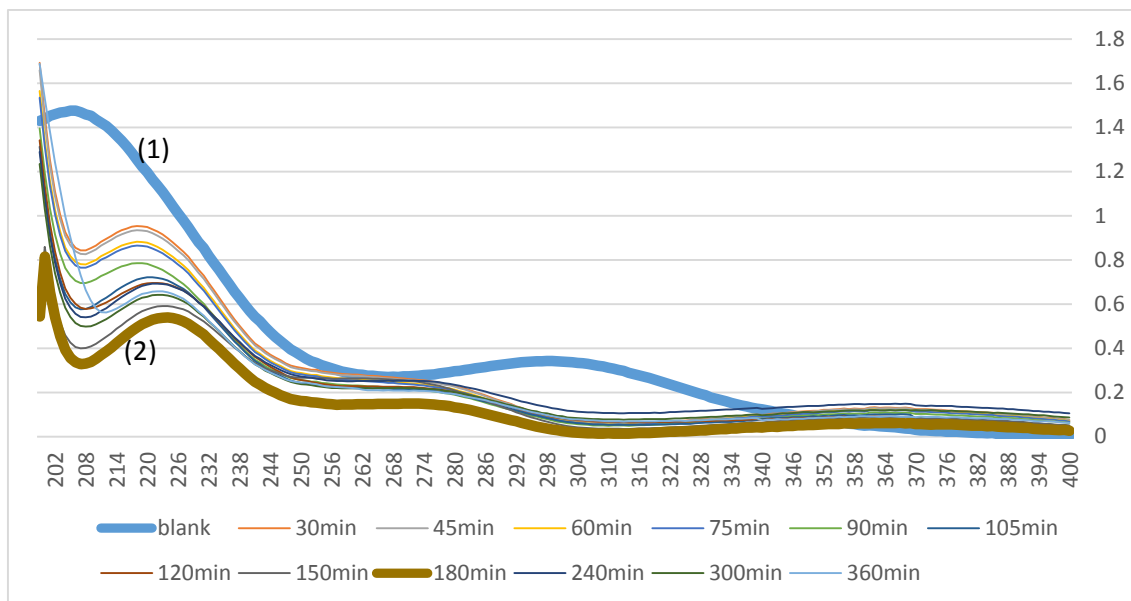
### ۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپولی‌اسیدهای تهیه شده بر روی بستر نانوالیاف پلی‌آنیلین به روش UV-vis

در طیف UV-Vis تمامی پلی‌اکسومتال‌ها در ناحیه ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر، دو نوار مربوط به انتقالات الکترونی لیگاند به فلز (LMCT) مشاهده می‌شود، که نوار اول به انتقال الکترون از اکسیژن انتهایی به فلز مرکزی مربوط می‌شود و نوار دوم مربوط به انتقال الکترون از اکسیژن پل به فلز می‌باشد. با توجه به این نکته برای بررسی مدت زمان کامل شدن جذب هتروپولی‌اسیدها بر روی بستر پلی‌آنیلین، محلول  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار از دو هتروپولی‌اسید ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید و ۱۲-مولیبدو سیلیسیک اسید با رقیق کردن ۰/۱۷ میلی‌لیتر محلول  $3/5 \times 10^{-3}$  مولار آن‌ها با اتانول در بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری ساخته شد و همراه با ۲۰ میلی‌گرم نانو پلی‌آنیلین در مدت زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت رفلاکس شد. سپس جذب محلول‌های روی رسوب با طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل‌های (۳-۵) و (۳-۶) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، دو هتروپولی‌اسید مورد نظر در مدت زمان ۳ ساعت رفلاکس بیشترین میزان جذب را بر روی بستر نانو زیرکونیای عامل‌دار شده از خود نشان دادند. بنابراین برای تهیه کاتالیزگرهای HPMo-PANI و HSiMo-PANI هتروپولی‌اسیدهای مورد نظر با پلی‌آنیلین به مدت ۳ ساعت رفلاکس شدند.



شکل (۳-۵): طیف Uv-Vis محلول  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار هتروپولی اسید  $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  بر روی بستر پلی آنیلین (۱) قبل از واکنش با پلی آنیلین (۲) یک ساعت پس از واکنش (۳) دو ساعت پس از واکنش (۴) شش ساعت پس از واکنش (۵) پنج ساعت پس از واکنش (۶) چهار ساعت پس از واکنش (۷) سه ساعت پس از واکنش.



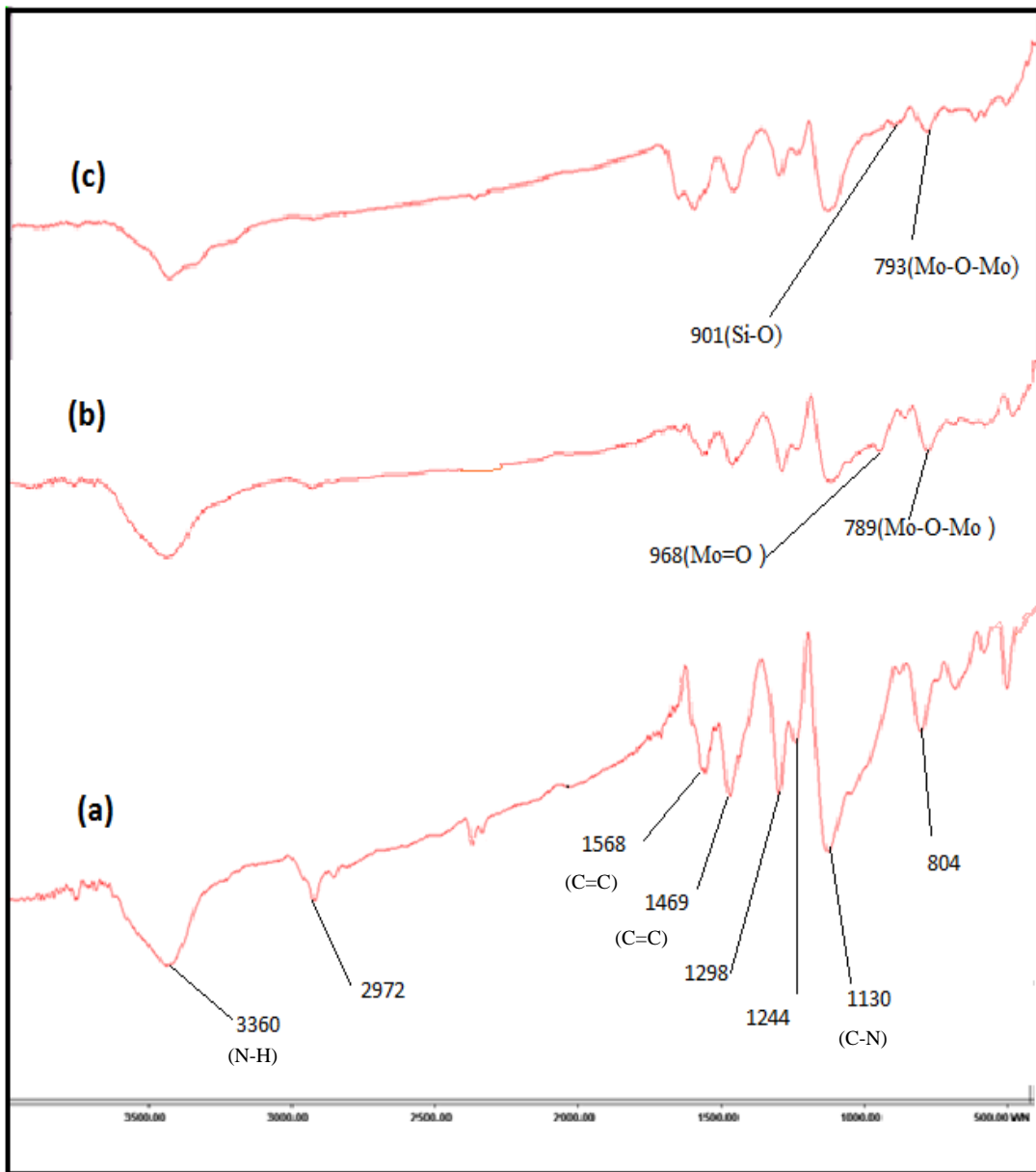


شکل (۳-۶): طیف Uv-Vis محلول  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار هتروپولی اسید  $H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$  بر روی بستر پلی آنیلین (۱) قبل از واکنش با پلی آنیلین (۲) پس از سه ساعت واکنش.

### ۳-۱-۴ شناسایی کاتالیزگرهای تهیه شده و بررسی پایداری گرمایی آنها

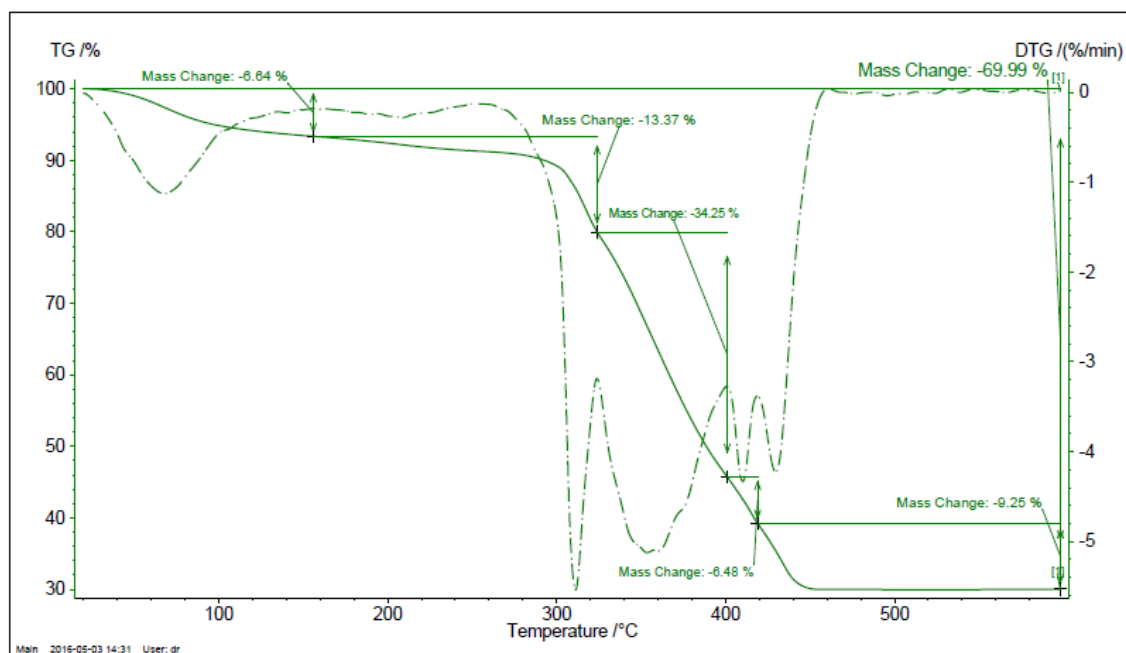
پس از تهیه کاتالیزگرها به روش شرح داده شده در بخش ۲-۱-۶، مقدار هتروپولی اسیدهای جذب شده بر روی بستر با به کارگیری آنالیز ICP اندازه گیری شد. که با توجه به نتایج حاصل، مقدار هتروپولی اسیدهای  $H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$  و  $H_4[SiMo_{12}O_{40}].nH_2O$  جذب شده برابر با ۰/۱۷ میلی مول بر گرم بدست آمد.

طیف FT-IR کاتالیزگرهای تهیه شده در شکل (۳-۷) نشان داده شده است که قرار گرفتن هتروپولی اسیدها را بر روی بستر پلی آنیلین به خوبی مورد تایید قرار گرفته است. طیف a مربوط به نانوالیاف پلی آنیلین می باشد. نوار مشاهده شده در ناحیه  $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می باشد. دو نوار کششی در ناحیه  $1568 \text{ cm}^{-1}$  و  $1469 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که مربوط به ارتعاشات حلقه آروماتیک می باشد. نوار مربوط به ارتعاش گروه C-N در ناحیه  $1130 \text{ cm}^{-1}$  به این ارتعاش نسبت داده شده است. طیف b مربوط به کاتالیزگر HPMo-PANI است. حضور دو نوار در  $968 \text{ cm}^{-1}$  و  $789 \text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به پیوندهای Mo=O و Mo-O-Mo می باشد آن را تایید می کند. طیف c مربوط به کاتالیزگر HSiMo-PANI است. وجود دو نوار در ناحیه  $793 \text{ cm}^{-1}$  و  $901 \text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O و Mo-O-Mo می باشد آن را تایید می کند.

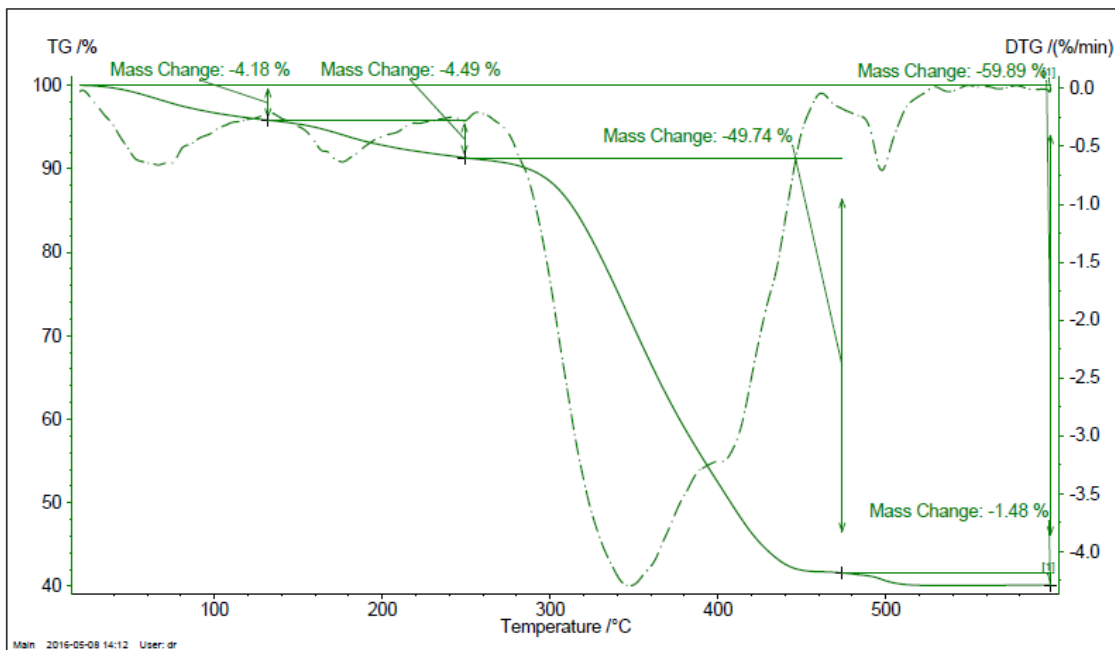


شکل (۷-۳): طیف FT-IR: a: نانوالیاف پلی آنیلین b: کاتالیزگر HPMo-PANI c: کاتالیزگر HSiMo-PANI.

برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگرهای تهیه شده آنالیز حرارتی TG/DTG در اتمسفر هوا و با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه کار برده شد که نتایج حاصل از آن در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) نشان داده شده است. برای هر دو کاتالیزگر در ناحیه تقریباً ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد یک نوار مشاهده می‌شود که احتمالاً می‌تواند به از دست دادن آب سطحی مربوط باشد و افت وزن برای کاتالیزگر HPMo-PANI حدود ۷٪ و برای کاتالیزگر HSiMo-PANI حدود ۴٪ می‌باشد. همچنین بین ۱۲۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد یک نوار همراه با افت وزن ۴٪ برای کاتالیزگر HPMo-PANI و حدود ۵٪ برای کاتالیزگر HSiMo-PANI مشاهده می‌شود که به احتمال زیاد مربوط به تبخیر الیگومرهای کوچکتر زنجیره پلیمر و یا تبخیر آب موجود در بافت پلیمر می‌باشد. به‌علاوه در ناحیه ۲۷۰ تا ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد چهار نوار همراه با افت وزن حدود ۵۸٪ برای کاتالیزگر HPMo-PANI و همچنین در ناحیه ۲۸۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد سه نوار با افت وزنی حدود ۵۲٪ برای کاتالیزگر HSiMo-PANI مشاهده می‌شود که احتمالاً می‌توان آن‌ها را به تخریب حرارتی چند مرحله‌ای زنجیر اصلی پلیمر نسبت داد.

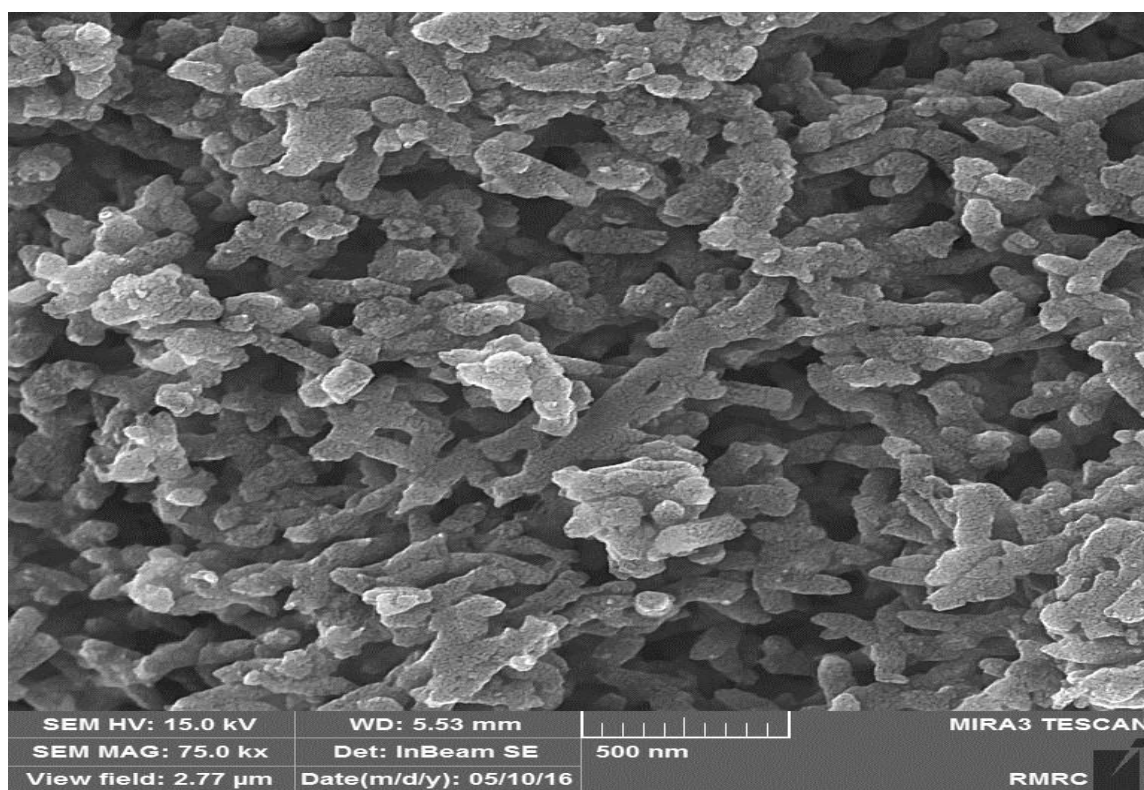
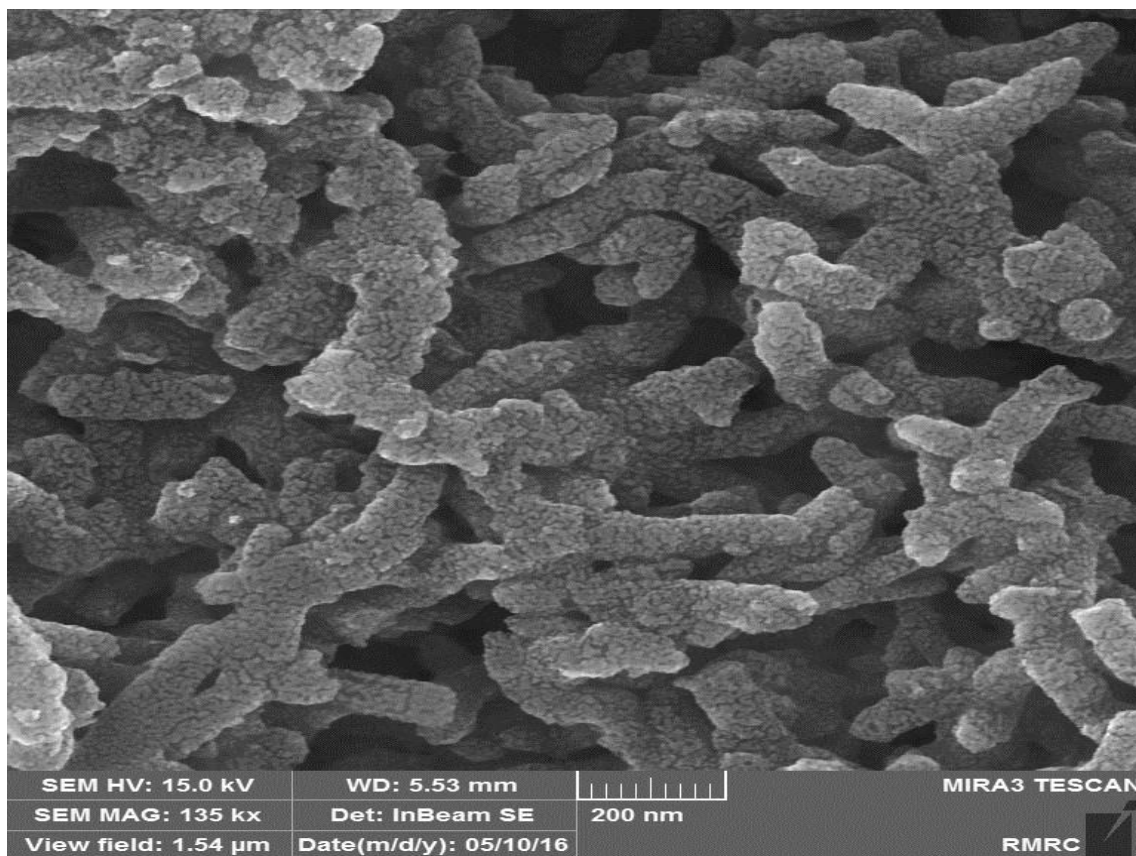


شکل (۳-۸): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI

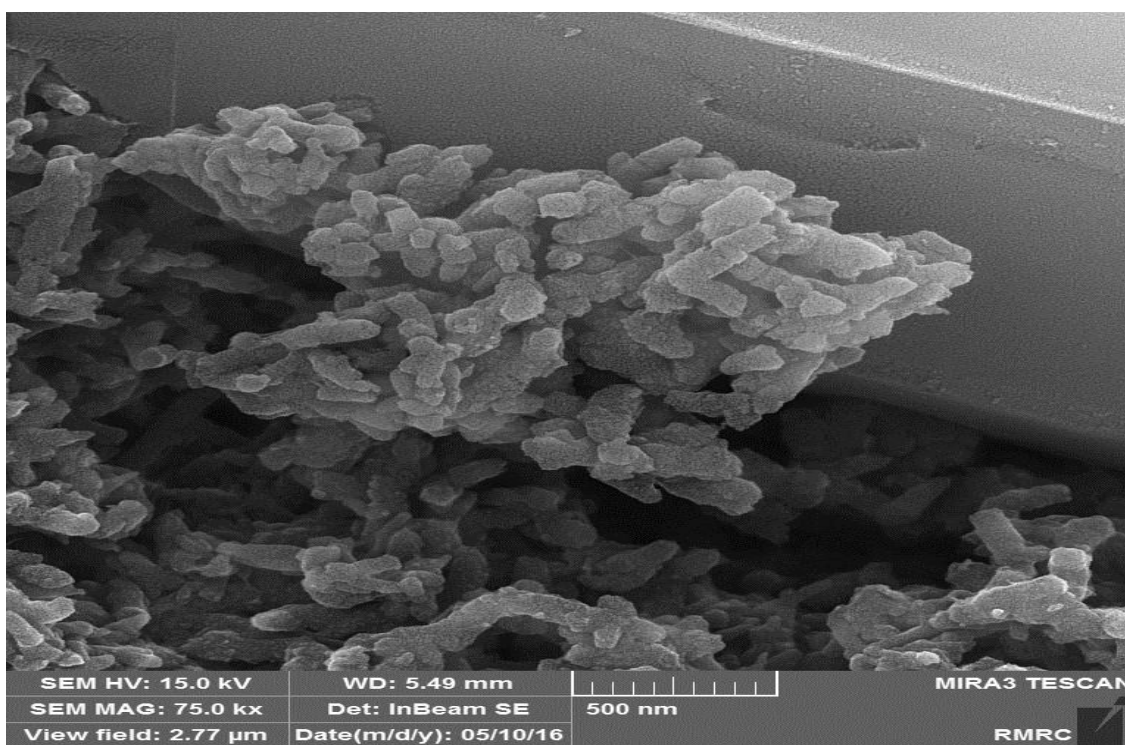
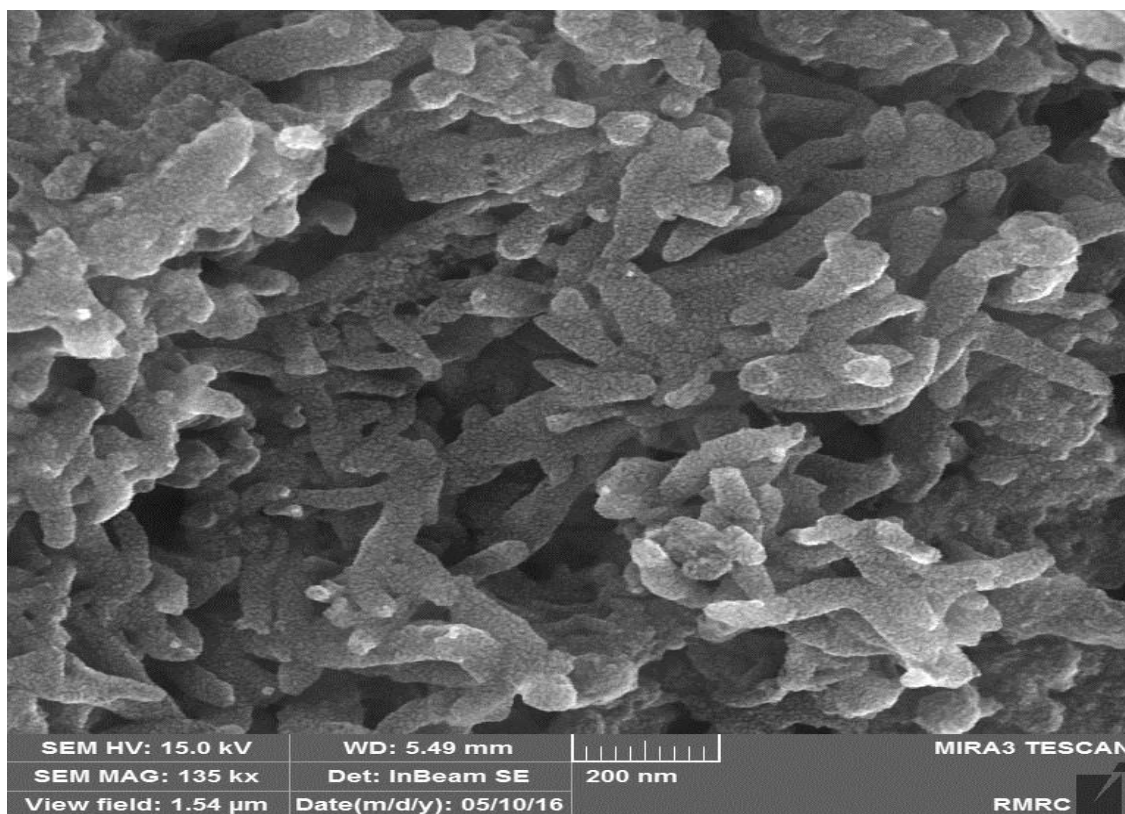


شکل (۳-۹): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI

تصاویر FE-SEM کاتالیزگرهای تهیه شده در شکل‌های (۳-۱۰) و (۳-۱۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مورفولوژی نانو الیاف پلی آنیلین تغییر چندانی نداشته است اما در سطح نانو الیاف به سبب قرار گرفتن هتروپلی اسیدها، تخلخل بیشتری ایجاد شده است.

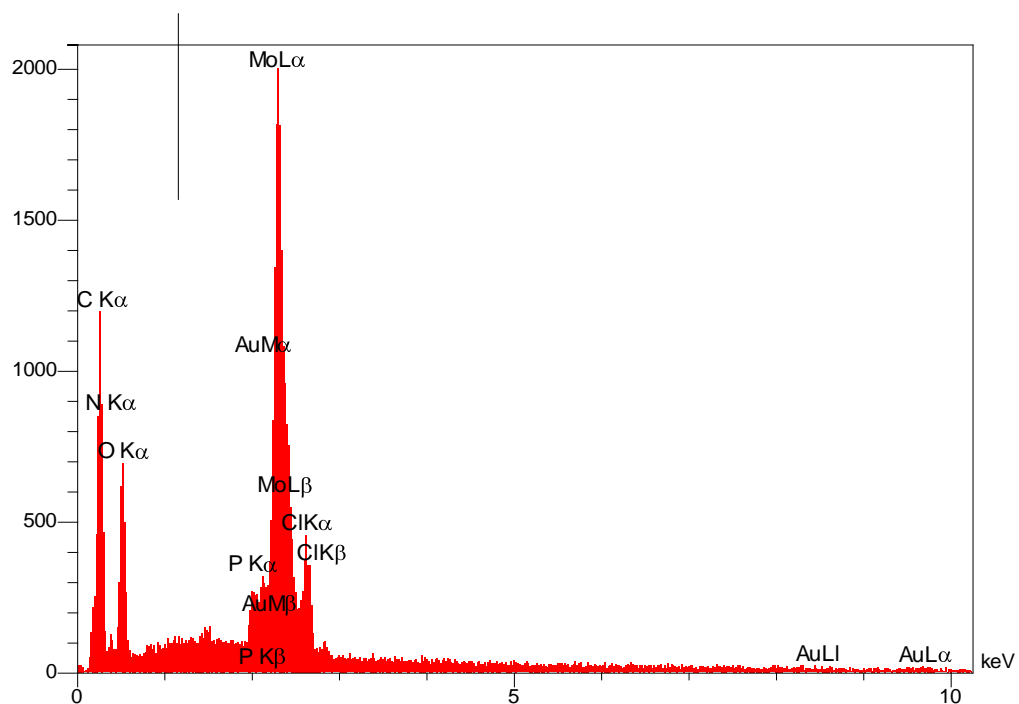


شکل (۳-۱۰): تصاویر FE-SEM کاتالیز گر HPMo-PANI با بزرگنمایی‌های مختلف.



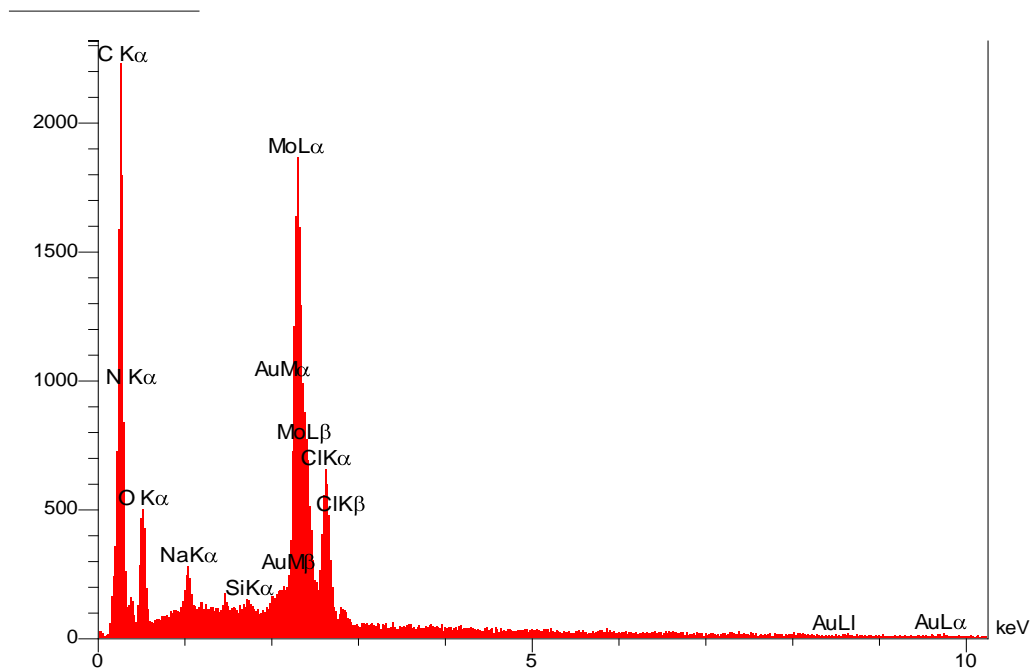
شکل (۱۱-۳): تصاویر FE-SEM کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI با بزرگنمایی‌های متفاوت.

به منظور تشخیص عناصر موجود در سطح دو کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI و HSiMo-PANI از آنالیز EDX استفاده شد که به ترتیب در شکل‌های (۱۲-۳) و (۱۳-۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI عناصر کربن، فسفر و مولیبدن و در کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI عناصر کربن، سیلیسیم و مولیبدن وجود دارد. مشاهده عنصر طلا (Au) در هر دو نمونه مربوط به پوشش هادی نشانده شده روی سطح نمونه جهت بررسی FE-SEM می‌باشد.



شکل (۱۲-۳): آنالیز EDX کاتالیزگر HPMo-PANI.

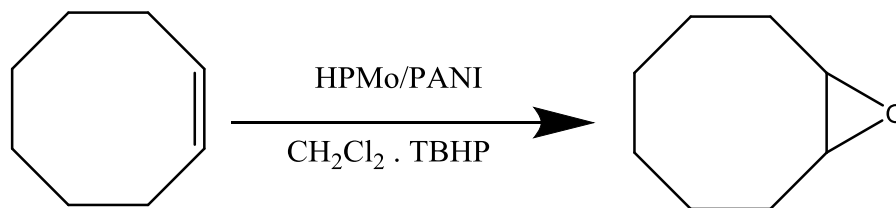




شکل (۳-۱۳): آنالیز EDX کاتالیزگر HSiMo-PANI.

### ۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن HSiMo-PANI و HPMo-PANI در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این واکنش‌ها که نمونه‌ی آن در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است سیکلو اکتن به عنوان آلکن پایه به کار برده شده است. برای انجام این واکنش‌ها پارامترهای گوناگونی از جمله نوع حلال، نوع اکسنده، زمان واکنش، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر و قابلیت بازیابی کاتالیزگر به منظور به کارگیری مجدد آن، مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن بهینه شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.



شکل (۳-۱۴): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن HPMo-PANI.

### ۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال

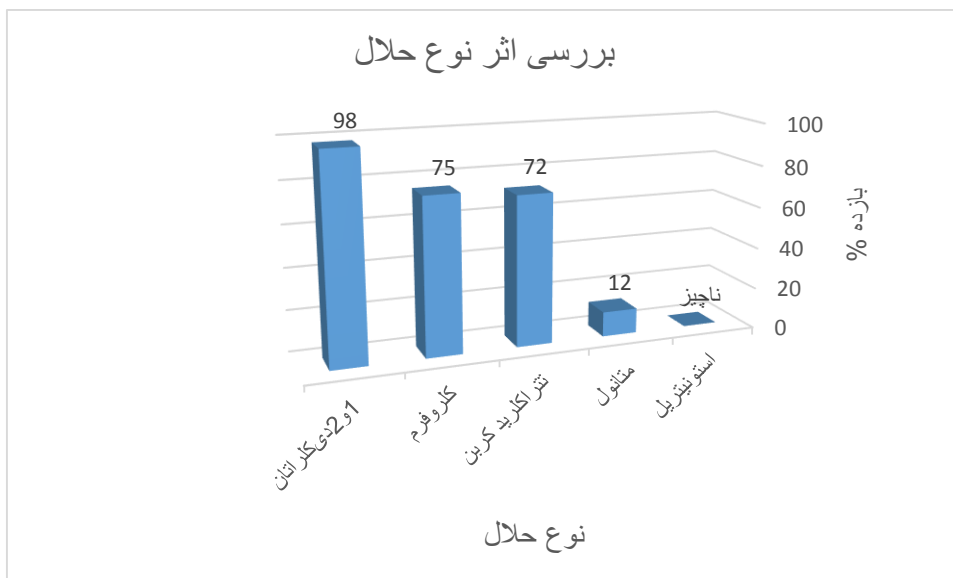
به منظور بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۱-۷-۱ انجام شد. نتایج به دست آمده از این بررسی در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۱۵) برای کاتالیزور HPMo-PANI و همچنین جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۶) برای کاتالیزور HSiMo-PANI آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده می توان گفت که حلال های متانول و استونیتریل بازده پایینی دارند. در حالی که حلال های کلردار مانند ۱و۲دی کلراتان، تتراکلرید کربن و کلروفرم بازده بالاتری دارند. اما بیشترین بازده برای حلال کلردار غیر قطبی ۱و۲دی کلرواتان به دست آمد. در توجیه این پدیده می توان گفت حلال هایی با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا مانند آب، متانول و اتانول به جهت پیوند قوی با فلز مرکزی ایجاد می کنند، مانع از اتصال واکنشگرها به آن می شوند و از پیشرفت واکنش جلوگیری می کنند. بنابراین مناسب ترین حلال ها برای این واکنش، حلال های با قدرت کوئوردینه کنندگی پایین یعنی حلال های هیدروکربنی کلردار است.

جدول (۳-۱): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

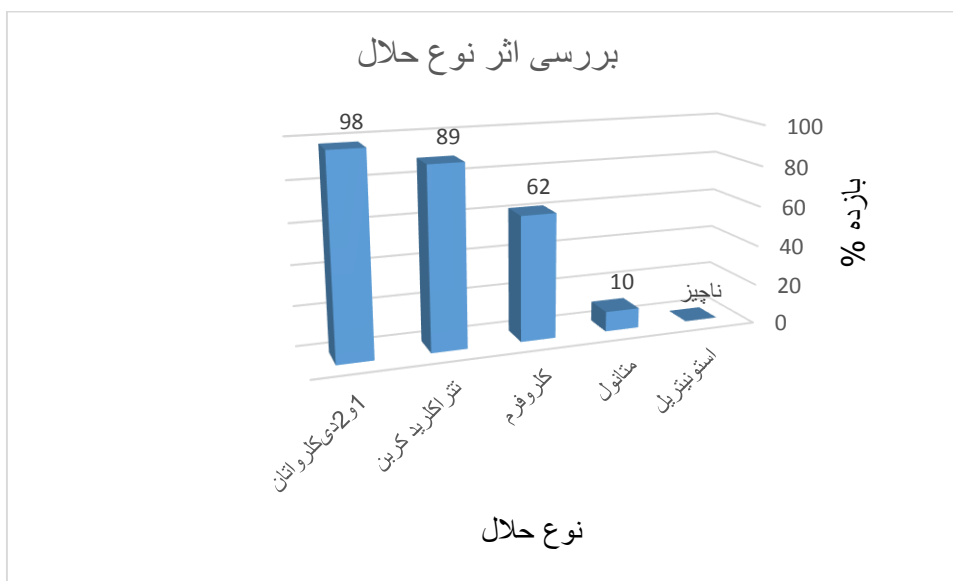
اکسنده	حلال	بازده فراورده اپوکسید (درصد)
t-BuOOH	او۲دی کلراتان	۹۸
t-BuOOH	کلروفرم	۷۵
t-BuOOH	کربن تترا کلرید	۷۲
t-BuOOH	متانول	۱۲
t-BuOOH	استونیتریل	ناچیز

جدول (۳-۲): بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسندهی TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

اکسنده	حلال	بازده فراورده اپوکسید (درصد)
t-BuOOH	۱ و ۲ دی کلرواتان	۹۸
t-BuOOH	کربن تترا کلرید	۸۹
t-BuOOH	کلروفرم	۶۲
t-BuOOH	متانول	۱۰
t-BuOOH	استونیتریل	ناچیز



شکل (۳-۱۵): نمودار اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسندهی TBHP با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر HPMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس.



شکل (۳-۱۶): نمودار اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسندهی TBHP با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر HSiMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

### ۳-۲-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

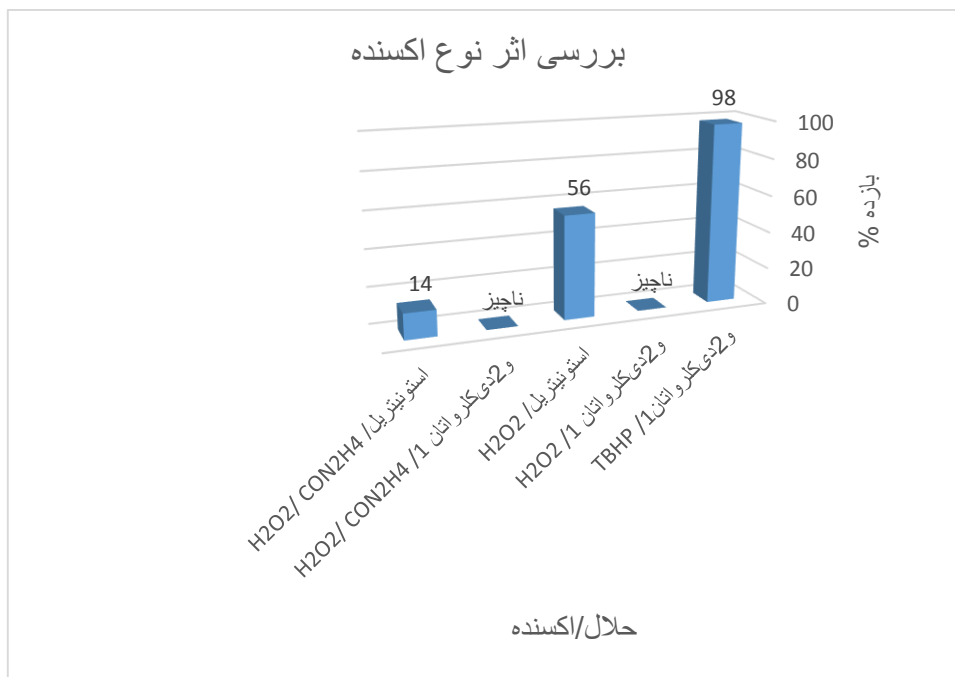
در بخش ۲-۱-۲-۷ اثر دو اکسنده‌ی هیدروژن پراکسید و اوره/هیدروژن پراکسید در حلال‌های ۱ و ۲ دی‌کلرو اتان و استونیتریل بررسی شد. نتایج بررسی‌ها برای کاتالیزگر HPMo-PANI در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۷) و برای کاتالیزگر HSiMo-PANI در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. همان‌طور که از داده‌های جدول مشخص می‌شود این دو اکسنده دارای بازده پایینی می‌باشند. بنابراین برای کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo-PANI و HSiMo-PANI اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان با بیشترین بازده، به‌عنوان بهترین اکسنده انتخاب و در مراحل بعد به‌کار گرفته شد.

جدول (۳-۳): بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به‌همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور ناهمگن HPMo-PANI به‌مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

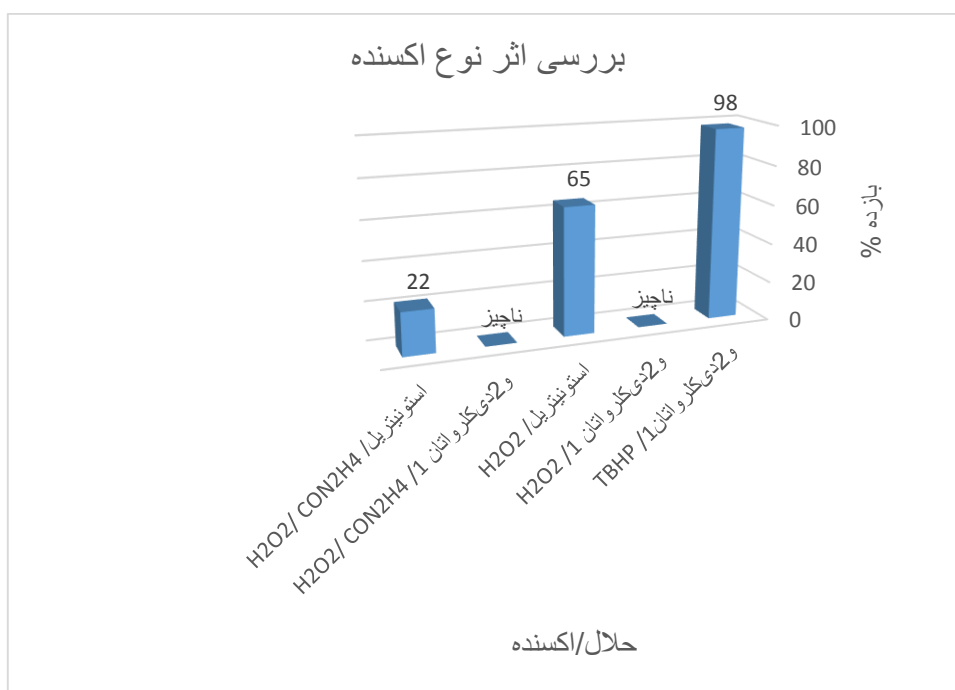
بازده (%)	نوع اکسنده	حلال
۹۸	TBHP	۱ و ۲ دی‌کلرواتان
ناچیز	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱ و ۲ دی‌کلرواتان
۵۶	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	استونیتریل
ناچیز	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	۱ و ۲ دی‌کلرواتان
۱۴	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	استونیتریل

جدول (۳-۴): بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن HSiMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلاکس.

بازده (%)	نوع اکسنده	حلال
۹۸	TBHP	۱ و ۲ دی کلرواتان
ناچیز	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱ و ۲ دی کلرواتان
۶۵	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	استونیتریل
ناچیز	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	۱ و ۲ دی کلرواتان
۲۲	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	استونیتریل



شکل (۳-۱۷): نمودار اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن HPMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس.



شکل (۳-۱۸): نمودار اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن HSiMo-PANI به مدت ۱۵۰ دقیقه در شرایط رفلکس.



### ۳-۲-۳ بررسی اثر زمان

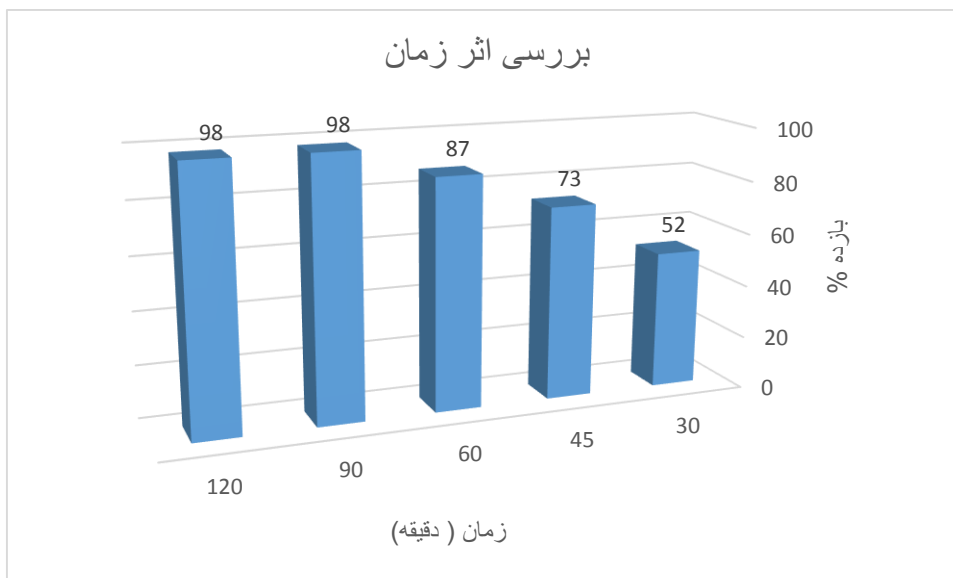
اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر اساس روش گفته شده در بخش ۳-۷-۱-۲ بررسی شد. نتایج حاصل از آن در جدول (۵-۳) و شکل (۱۹-۳) برای کاتالیزگر HPMo-PANI و در جدول (۶-۳) و شکل (۲۰-۳) برای کاتالیزگر HSiMo-PANI ثبت شد. بر اساس این نتایج با افزایش زمان واکنش، بازده بیشتر شده، به طوری که برای کاتالیزگر HPMo-PANI در مدت زمان ۹۰ دقیقه و برای کاتالیزگر HSiMo-PANI در مدت زمان ۶۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود رسید.

جدول (۵-۳): بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-PANI در شرایط رفلکس.

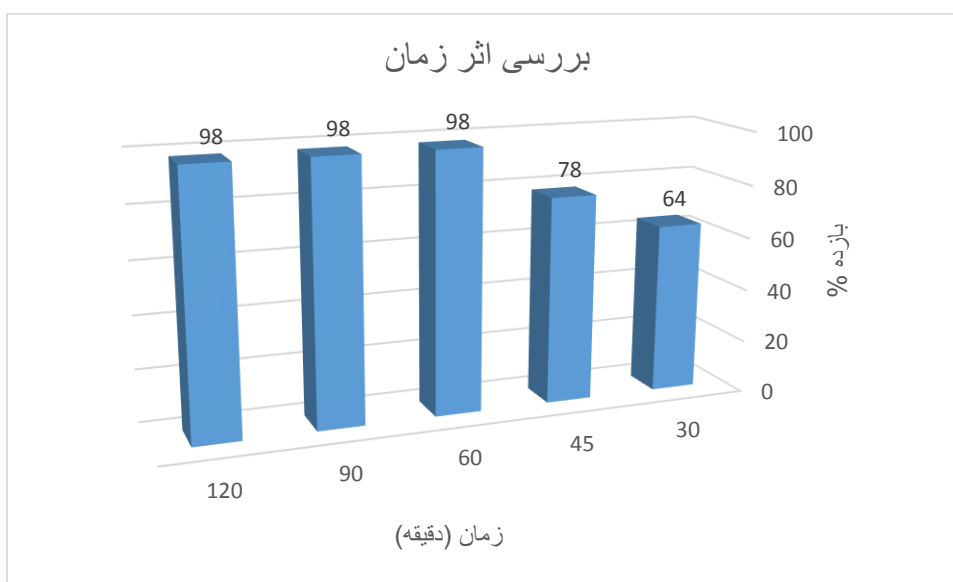
زمان (دقیقه)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۳۰	۵۲
۴۵	۷۳
۶۰	۸۷
۹۰	۹۸
۱۲۰	۹۸

جدول (۳-۶): بررسی اثر زمان واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-PANI در شرایط رفلکس.

زمان (دقیقه)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۳۰	۶۴
۴۵	۷۸
۶۰	۹۸
۹۰	۹۸
۱۲۰	۹۸



شکل (۳-۱۹): نمودار بررسی اثر زمان در واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۲و۱ دی کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-PANI در شرایط رفلکس.



شکل (۳-۲۰): نمودار بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱و۲ دی کلرواتان به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم HSiMo-PANI در شرایط رفلکس.

### ۳-۲-۴ بررسی مقدار اکسنده

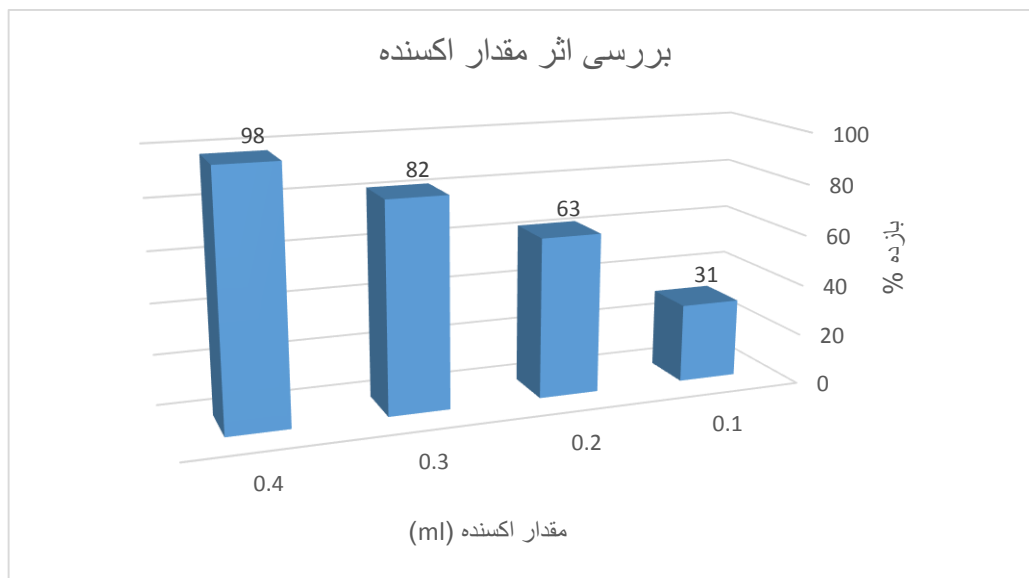
بررسی مقدار اکسنده به‌عنوان یکی از عوامل موثر در واکنش، بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۷-۴ انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۲۱) برای کاتالیزگر HPMo-PANI، همچنین جدول (۳-۸) و شکل (۳-۲۲) برای کاتالیزگر HSiMo-PANI ثبت شد. بررسی‌ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیشترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول از اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید مشاهده می‌شود. در نتیجه این مقدار به‌عنوان مقدار بهینه برای هر دو کاتالیزور HPMo-PANI و HSiMo-PANI انتخاب شد.

جدول (۳-۷): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال اوآدی کلرواتان به‌همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده‌ی TBHP با ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیزور HPMo-PANI به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلاکس.

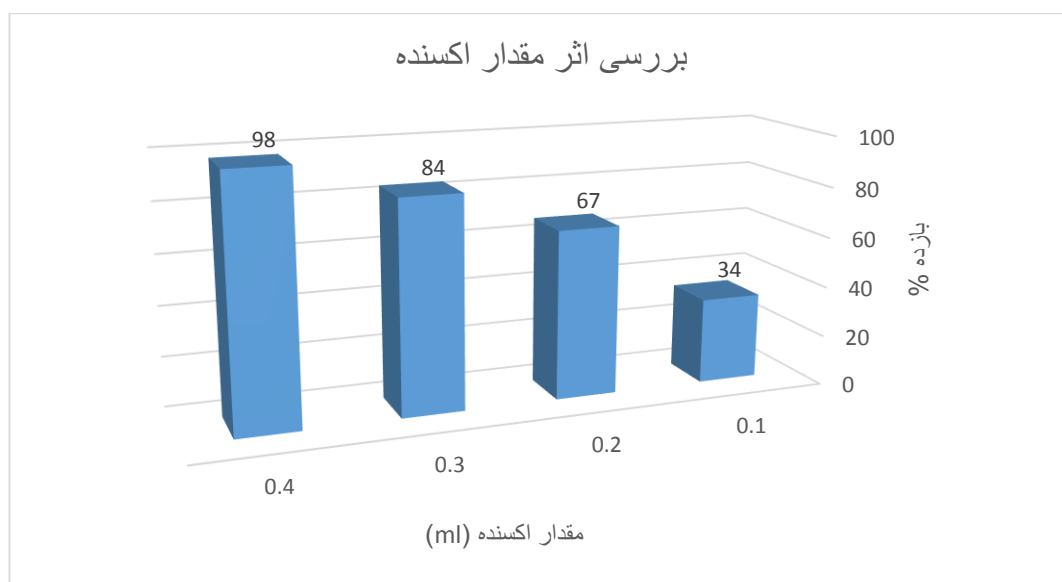
مقدار اکسنده		بازده فراورده اپوکسید (درصد)
mmol	ml	
۰/۲۸	۰/۱	۳۱
۰/۵۶	۰/۲	۶۳
۰/۸۴	۰/۳	۸۲
۱/۱۲	۰/۴	۹۸

جدول (۳-۸): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه مقادیرهای گوناگون از اکسنده ی TBHP با ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور HSiMo-PANI به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

مقدار اکسنده		بازده فراورده اپوکسید (درصد)
mmol	ml	
۰/۲۸	۰/۱	۳۴
۰/۵۶	۰/۲	۶۷
۰/۸۴	۰/۳	۸۴
۱/۱۲	۰/۴	۹۸



شکل (۳-۲۱): نمودار بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه مقادیرهای گوناگون از اکسندهی TBHP با ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور HPMo-PANI به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلکس.



شکل (۳-۲۲): نمودار بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به همراه مقادیرهای گوناگون از اکسندهی TBHP با ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور HSiMo-PANI به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

### ۳-۲-۵ بررسی اثر دما

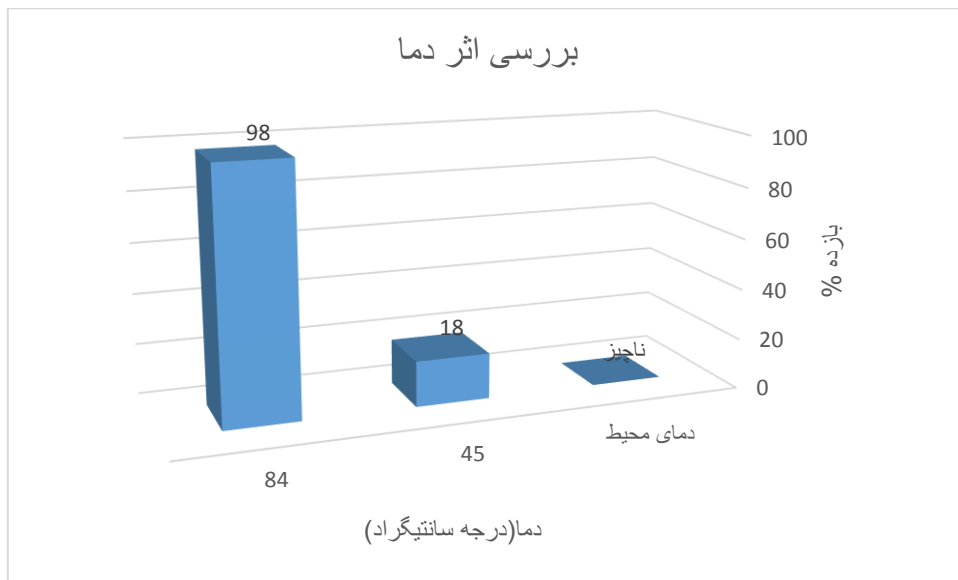
در این پژوهش اثر دما بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۷-۵، در دمای محیط، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و دمای ۸۴ درجه سانتی‌گراد (نقطه جوش ۱ و ۲ دی‌کلرواتان) بررسی شد. نتایج این بررسی برای کاتالیزگر HPMo-PANI در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۲۳) و برای کاتالیزگر HSiMo-PANI در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۲۴) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده نقطه جوش حلال (شرایط رفلکس) برای هر دو کاتالیزگر، با بیشترین بازده به‌عنوان دمای بهینه واکنش انتخاب شد و این دو دما بازده پایینی داشتند.

جدول (۳-۹): بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به‌همراه ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور HPMo-PANI در مدت ۹۰ دقیقه.

بازده (%)	دما (درجه سانتی‌گراد)
ناچیز	دمای محیط
۱۸	۴۵
۹۸	۸۴

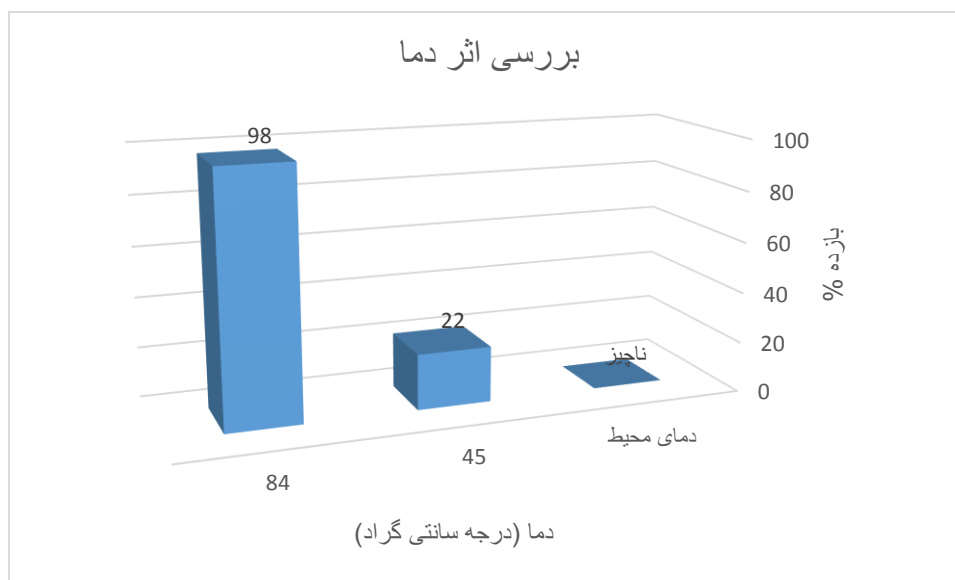
جدول (۳-۱۰): بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به همراه ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱۵ میلی گرم کاتالیزور HSiMo-PANI در مدت ۶۰ دقیقه.

بازده (%)	دما (درجه سانتیگراد)
ناچیز	دمای محیط
۲۲	۴۵
۹۸	۸۴



شکل (۳-۲۳): نمودار بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به همراه ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور HPMo-PANI در مدت ۹۰ دقیقه.





شکل (۳-۲۴): نمودار بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به همراه ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱۵ میلی گرم کاتالیزور HSiMo-PANI در مدت ۶۰ دقیقه.

### ۳-۲-۶ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و مقادیرهای گوناگون از کاتالیزگرها بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۱-۷-۶ انجام شد. پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد و نتایج به دست آمده برای کاتالیزگر HPMo-PANI در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۲۵) و همچنین برای کاتالیزگر HSiMo-PANI در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۲۶) ثبت شد. نتایج نشان می دهد که بدون حضور کاتالیزور ناهمگن واکنش پیش نخواهد رفت چرا که حضور مرکز فلزی جهت فعال نمودن اکسنده الزامی می باشد. به علاوه این داده ها به خوبی نشان می دهند که افزایش مقدار کاتالیزور از ۵ تا ۲۰ میلی گرم بازده واکنش افزایش می یابد و بعد از آن ثابت باقی می ماند.

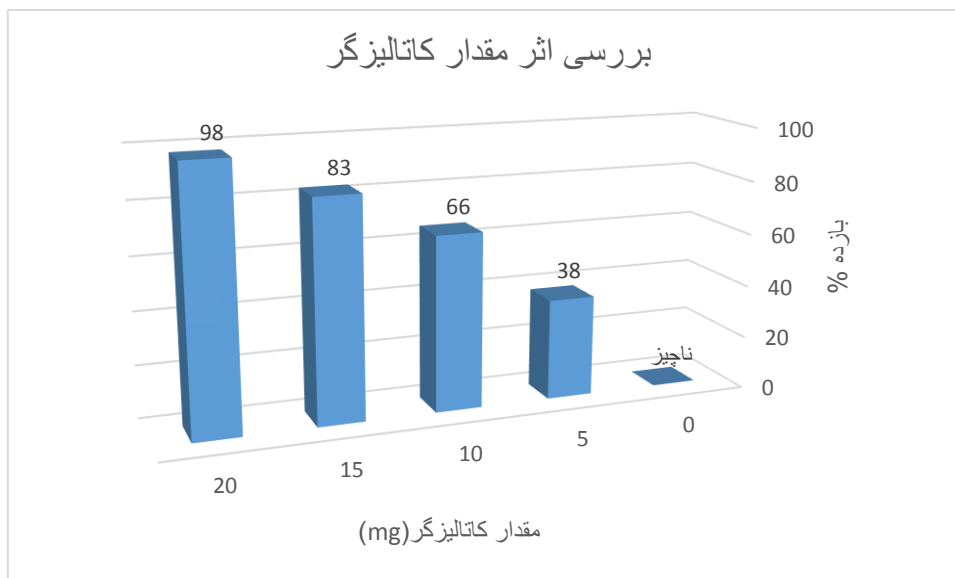
بنابراین برای کاتالیزگر HPMo-PANI مقدار ۲۰ میلی‌گرم و برای کاتالیزگر HSiMo-PAN مقدار ۱۵ میلی‌گرم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۱): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo-PANI در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی‌کلروانان به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

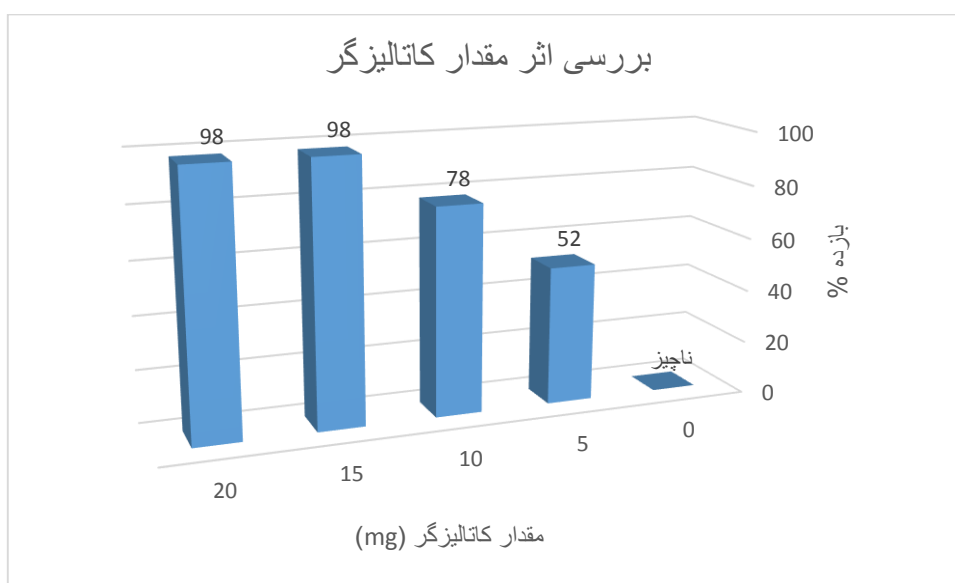
مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده اپوکسید (درصد)
۰	ناچیز
۵	۳۸
۱۰	۶۶
۱۵	۸۳
۲۰	۹۸

جدول (۳-۱۲): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo-PAN در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده اپوکسید (درصد)
۰	ناچیز
۵	۵۲
۱۰	۷۸
۱۵	۹۸
۲۰	۹۸



شکل (۳-۲۵): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo-PANI در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلکس.



شکل (۳-۲۶): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo-PAN در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

### ۷-۲-۳ بررسی بازیابی دو کاتالیزگر HPMo-PANI و HSiMo-PANI در اپوکسایش سیکلواکتن

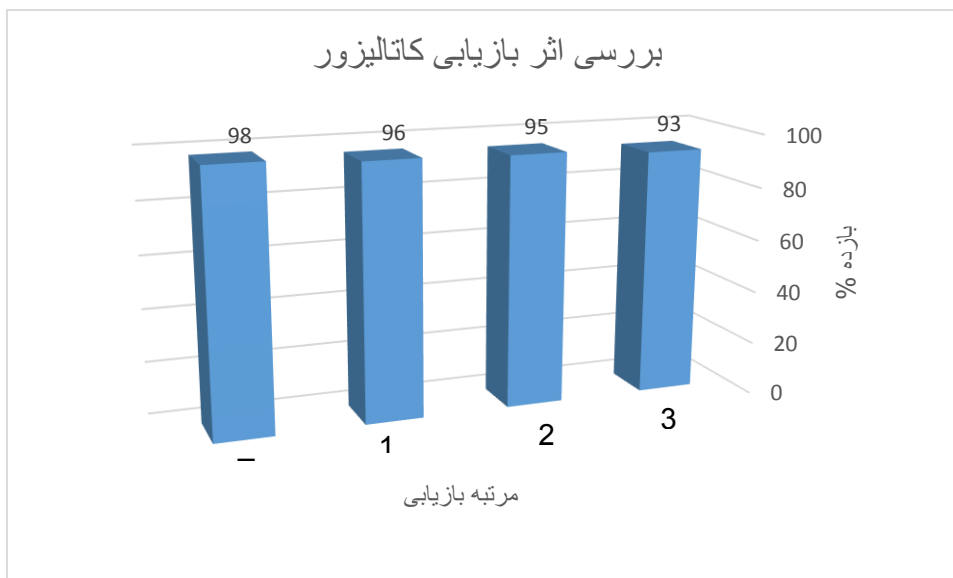
به منظور بررسی بازیابی کاتالیزگرهای تهیه شده، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱و۲دی کلرواتان بر پایه روش گفته شده در بخش ۷-۱-۲-۷ انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۲۷) برای کاتالیزگر HPMo-PANI و در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۲۸) برای کاتالیزگر HSiMo-PANI ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که این کاتالیزگرها پس از ۳ بار به کارگیری پی‌درپی همچنان کارایی کاتالیزوری خود را مانند شکل اولیه حفظ کرده‌اند که این نکته کارایی بالای کاتالیزگرهای تهیه شده را به خوبی نشان می‌دهد.

جدول (۳-۱۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر HPMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۱و۲دی کلرواتان و مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

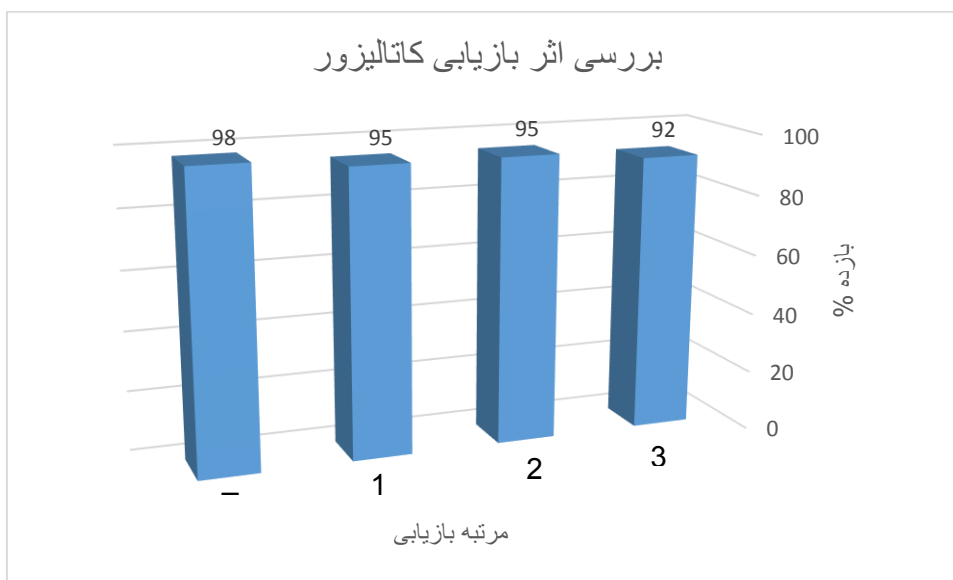
مرتبه بازیابی	بازده فرآوردهی اپوکسید (درصد)
-	۹۸
اول	۹۶
دوم	۹۵
سوم	۹۳

جدول (۳-۱۴): بررسی بازیابی کاتالیزگر HSiMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

مرتبه بازیابی	بازده فرآوردهی اپوکسید (درصد)
-	۹۸
اول	۹۵
دوم	۹۵
سوم	۹۲



شکل (۳-۲۷): نمودار بررسی بازیابی کاتالیزگر HPMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلکس.



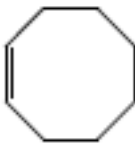
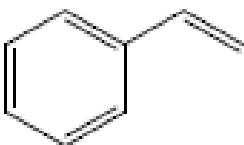
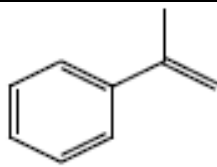
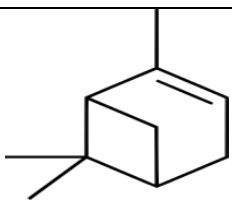


شکل (۳-۲۸): نمودار بررسی بازیابی کاتالیزگر HSiMo-PANI در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس.

### ۳-۲-۸ بررسی اپوکسایش دیگر آلکنها با کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo- PANI و HSiMo-PANI

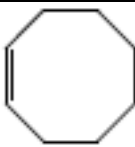
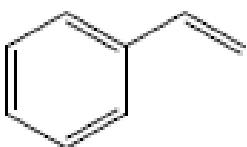
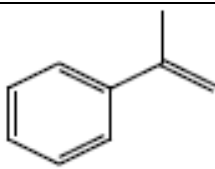
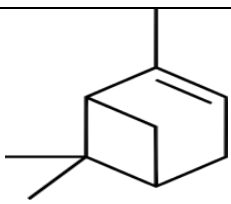


به منظور انجام این فرآیند، الکنهای گوناگون برای واکنش اپوکسایش بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۱-۷-۸ به کار گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵) برای کاتالیزگر HPMo-PANI و جدول (۳-۱۶) برای کاتالیزگر HSiMo-PANI ثبت شد. در همه‌ی واکنش‌های مربوط به کاتالیزگر HPMo-PANI از ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و یک میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان و برای کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-PANI از ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و یک میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان انجام شد. آلکن‌های خطی واکنش اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند، این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون دوستی کمتر آلکن نسبت داد. هر چه ویژگی الکترون دهنده‌ی آلکن بیشتر باشد راحت‌تر در واکنش اپوکسایش شرکت می‌کند. از آنجایی که آلکن‌های خطی قدرت الکترون دهنده‌ی کمتری دارند واکنش اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند.



جدول (۳-۱۵): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن های گوناگون با مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-PANI، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و در مدت زمان های مختلف.

آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده %
سیکلوآکتن		۱/۳۰	۹۸
استایرن		۳	۸۳
$\alpha$ متیل استایرن		۲	۹۰
$\alpha$ پینن		۲	۸۶
۱-هگزن		۳	۵۵
۱-اکتن		۳	۴۹

جدول (۳-۱۶): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن های گوناگون با مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-PANI، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان و در مدت زمان های مختلف.

آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده %
سیکلوآکتن		۱	۹۸
استایرن		۲	۸۴
$\alpha$ متیل استایرن		۱/۳۰	۹۲
$\alpha$ پینن		۱/۳۰	۸۸
۱-هگزن		۲	۵۵
۱-اکتن		۲	۴۷

### ۹-۲-۳ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم‌های کاتالیزوری HPMo-PANI و HSiMo-PANI

شرایط بهینه برای دو کاتالیزگر مورد نظر به دست آمد و نتایج حاصل برای هر دو کاتالیزگر HPMo-PANI و PANI در جدول (۱۷-۳) ثبت شد. مشاهده شد که شرایط بهینه تقریباً یکسانی برای هر دو کاتالیزگر به دست آمد، و تنها در دو پارامتر مقدار کاتالیزگر و زمان واکنش با هم اختلاف داشتند. که برای کاتالیزگر HPMo-PANI مدت زمان ۹۰ دقیقه و مقدار ۲۰ میلی گرم و برای کاتالیزگر HSiMo-PANI مدت زمان ۶۰ دقیقه و مقدار ۱۵ میلی گرم به دست آمد.

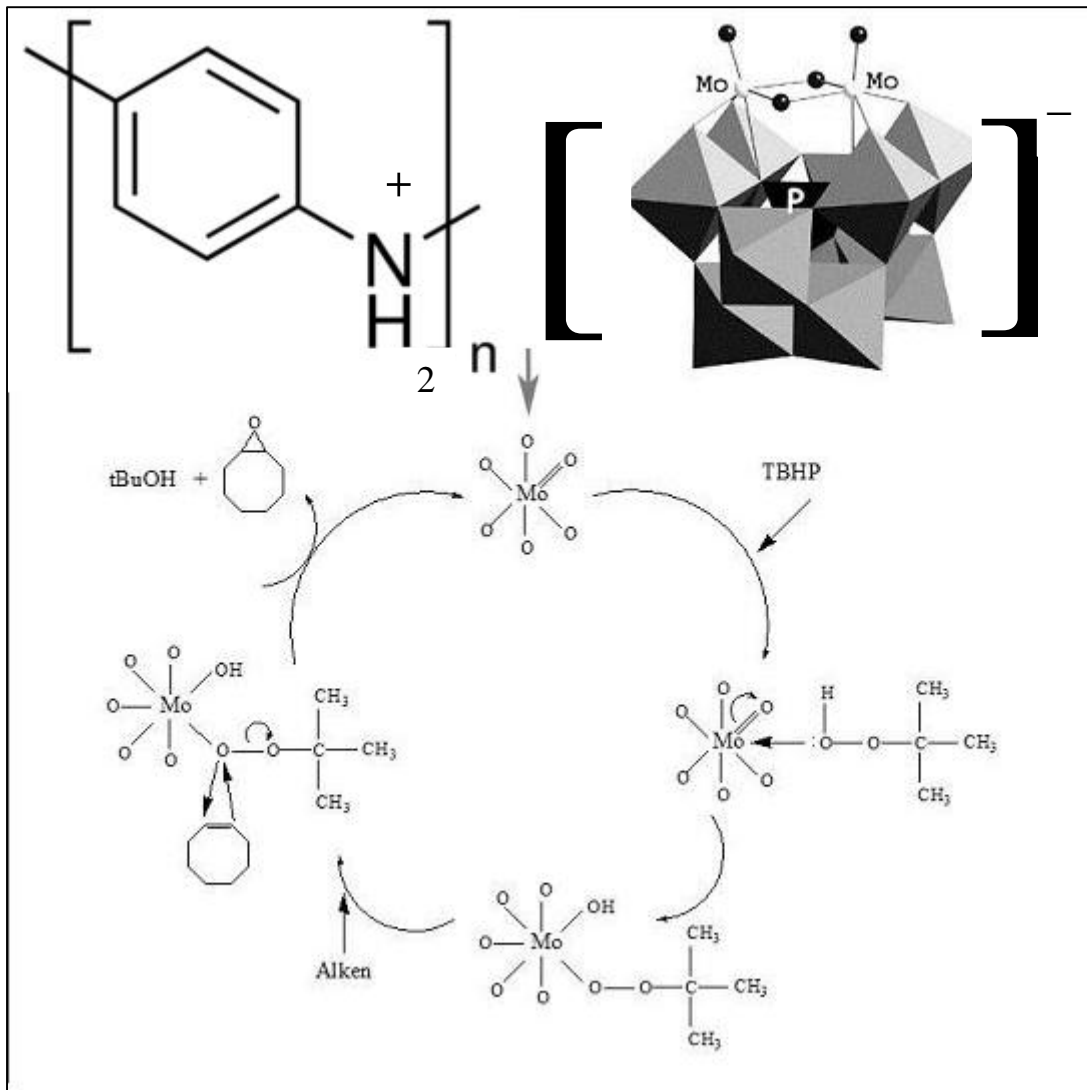
جدول (۱۷-۳): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگرهای HPMo-PANI و HSiMo-PANI

	HPMo-PANI	HSiMo-PANI
حلال	۱ و ۲ دی کلرواتان	۱ و ۲ دی کلرواتان
اکسنده	t-BuOOH	t-BuOOH
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول	۱/۱۲ میلی مول
مقدار کاتالیزگر	۲۰ میلی گرم	۱۵ میلی گرم
زمان	۹۰ دقیقه	۶۰ دقیقه

### ۳-۲-۱۰ مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با کاتالیزگر HPMo- PANI در حضور اکسندهی TBHP

تا به امروز پژوهش‌های گسترده‌ای جهت بررسی مکانیسم انتقال کاتالیزوری اتم اکسیژن از اکسنده به آلکن‌ها صورت گرفته، در طی سال‌های گذشته بسیاری از این پژوهش‌ها توسط میزونو و همکارانش انجام شده است. در بررسی‌های دیگر که توسط خولدوا و همکارانش انجام شده است گروهی از پلی‌اکسومتال‌ها با ساختار کگین بررسی شده‌اند. با توجه به بررسی‌های انجام شده مکانیسم احتمالی اپوکسایش به طریق زیر پیش خواهد رفت:

ابتدا از واکنش هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر بستر با اکسنده، کمپلکس هیدروپراکسید-پلی‌اکسومتال تشکیل می‌شود. در مرحله‌ی بعد این کمپلکس با داشتن اکسیژن‌های فعال، با حمله‌ی الکترون‌دوستی به آلکن واکنش را در جهت تولید اپوکسید مربوط پیش خواهد برد. مکانیسم احتمالی اپوکسایش با کاتالیزگر HPMo-PANI در شکل (۳-۲۹) نشان داده شده است. اتم مولیبدن در این واکنش به عنوان اسید لوئیس عمل می‌کند و با حذف بار جزئی بار متمرکز شده روی پیوند O-O تفکیک این پیوند را تسهیل می‌کند. در نتیجه اتم اکسیژن نزدیک‌تر به مرکز فلزی برای حمله به پیوند دوگانه‌ی آلکن فعال می‌شود. بنابراین اکسیداسیون الکترون‌دوستی به وسیله اکسیژن دارای بار جزئی مثبت انجام می‌شود. اکسیژن دورتر یک لیگاند ترک‌کننده‌ی مناسب به شکل O-R را تشکیل می‌دهد. نتایج به دست آمده در بررسی توانایی کاتالیزوری و اثر پارامترهای مختلف با مکانیسم پیشنهادی کاملاً سازگار است و گواهی برای پذیرفتن این مکانیسم می‌باشد.



شکل (۳-۲۹): مکانیسم احتمالی اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزگر HPMo-PANI و اکسندهی TBHP

با توجه به نتایج بررسی اثر حلال، مشخص شد که واکنش در حضور حلال‌های کوئوردینه شونده و حلال‌های غیر قطبی پیش نمی‌رود. حلال‌های کوئوردینه شونده با اشغال یکی از جایگاه‌های کوئوردینانسی فلز با اکسنده رقابت می‌کنند و مانع از تشکیل کمپلکس هیدروپراکسید-پلی اکسومتال خواهند شد. بنابراین حلال‌های دارای قطبیت مناسب و غیر کوئوردینه برای واکنش انتخاب شدند.

با توجه به داده‌های حاصل از بررسی آلکن‌های مختلف، هرچه دانسیته الکترون روی پیوند دوگانه بیشتر باشد، بازده واکنش بیشتر خواهد بود. این موضوع نیز تایید کننده‌ی حمله‌ی الکترون دوستی کمپلکس فعال به آلکن می‌باشد. بنابراین تمام نتایج به دست آمده با مکانیسم پیشنهادی مطابقت دارد.

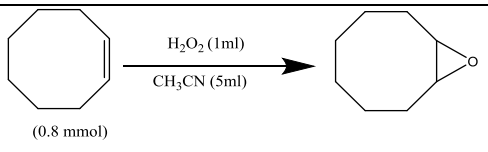
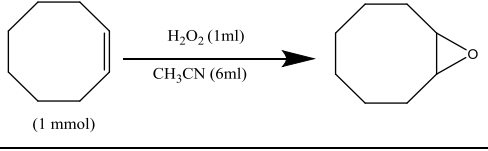
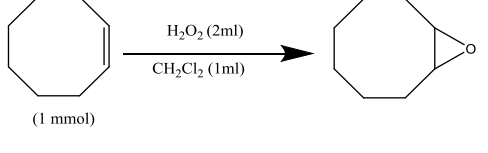
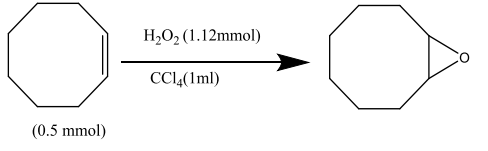
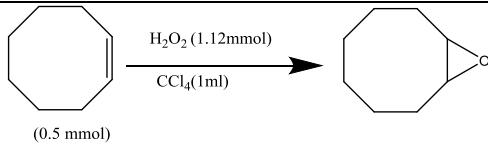
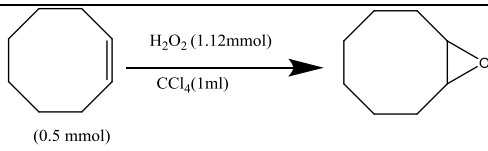
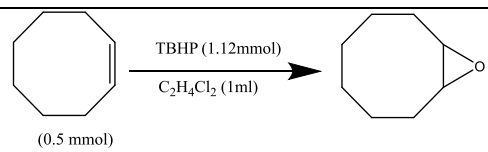
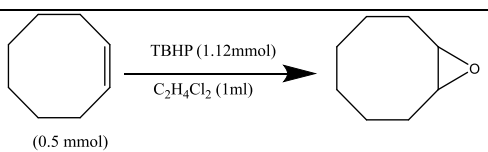
### ۳-۲-۱۱ مقایسه توانایی کاتالیزگرهای ناهمگن HSiMo- و HPMo-PANI با دیگر کاتالیزگرهای بر پایه‌ی پلی اکسومتال‌ها

مقایسه کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در این پژوهش با کاتالیزگرهای مشابه، در فرآیند اپوکسایش آلکن‌ها در جدول (۳-۱۸) نشان داده شده است.

برای مقایسه کارایی کاتالیزگرهای تهیه شده با سایر کاتالیزگرها ابتدا بر اساس فرمول زیر پارامترهای بازده، میلی‌مول آلکن، زمان و میلی‌مول کاتالیزگر در نظر گرفته شد و پارامتر TOF که نشان دهنده کارایی کاتالیزگر بر حسب ( $h^{-1}$ ) بود بدست آمد.

$$TOF = \frac{\text{زمان} \times \text{میلی‌مول کاتالیزگر}}{\text{بازده} \times \text{میلی‌مول آلکن}}$$

جدول (۳-۱۸) مقایسه کاتالیزگرهای HSiMo-PANI و HPMo-PANI با کاتالیزگرهای مشابه.

Catalyst	Reaction Condition	Time	Yield (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Ref
Na <sub>5</sub> [PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> ].14H <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> (2.86 μmol)(30mg)		12h	85	20	41
[TBA] <sub>4</sub> [SiW <sub>10</sub> O <sub>34</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (8 μmol)(20mg)		24h	93	5	42
SBA/HMPAMo <sup>a</sup> 25mg (1.88 μmol)		12h	71	31	43
SBA/HPMAW <sup>b</sup> 25mg (1.88 μmol)		12h	59	26	43
HSiMo-AFNZ <sup>c</sup> (15mg)(1.14 μmol)		3h	98	35	44
HPMo-AFNZ (15mg)(1.12 μmol)		2h	98	50	44
HPMo-PANI (20mg)(1.8 μmol)		1.30h	98	96	-
HSiMo-PANI (15mg)(1.4 μmol)		1h	98	112	-

a: hexamethylphosphoramide/H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> , b: hexamethylphosphosphoramid/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ,

c: functionalized nano-zirconia

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۸) ثابت می‌کند که کاتالیزگرهای تهیه شده در این پژوهش TOF بالاتری در مقایسه با کارهای مشابه دارند که به سبب زمان کمتر واکنش می‌باشد. با مقایسه کاتالیزگرهای  $\text{SBA/HMPAMo}$  و  $[\text{TBA}]_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ ،  $\text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}].14\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  با کاتالیزگرهای این پژوهش می‌توان دید که علاوه بر زمان واکنش، مقدار کاتالیزگر کمتر شده است.

### ۳-۳ آینده نگری

اپوکسایش آلکن‌ها فرایند مهمی است که بر پایه آن می‌توان بسیاری از مواد صنعتی، حدواسط‌های شیمیایی و پیش‌ماده‌های دارویی را تهیه کرد. به کارگیری پلی‌اکسومتال‌ها به‌عنوان کاتالیزگر برای تهیه این دسته از مواد روش موثری می‌باشد که با حداقل تولید آلودگی همراه است. همچنین با نشان دادن هتروپلی‌اسیدها بر روی نانو بسترهای معدنی و آلی و تولید کاتالیزگرهای هتروژن نه تنها مقاومت حرارتی و مساحت سطح این ترکیبات افزایش می‌یابد بلکه می‌توان آن‌ها را بعد از انجام واکنش بازیابی کرد و مجدداً برای انجام واکنش به کار برد. با استفاده از کاتالیزگرهای هتروژن بر پایه هتروپلی‌اسیدهای دیگر مانند:  $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].n \text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ،  $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$  و انواع دیگر هتروپلی‌اسیدها می‌توان تولید اپوکسیدها را مورد بررسی بیشتری قرار داد. و همچنین با به‌کارگیری هتروپلی‌اسیدهای ولز داوسن  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}.x\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}.x\text{H}_2\text{O}$  بر روی بسترهای کاتالیستی مختلف مانند: کربن فعال، زئولیت‌ها، انواع اکسیدهای معدنی، بسترهای آلی و همچنین اکسیدهای ترکیبی تهیه شده از چندین فلز، روش‌های پیشنهادی برای تهیه انواع کاتالیزگرهای ناهمگن و تولید محصولات نام برده می‌باشد.



## محاسبات

HPMo موجود در ۱ گرم از کاتالیزگر HPMo-PANI به دست آمده از آنالیز ICP

$$\text{ICP} = 199033 \text{ ppm}$$

$$\frac{199033}{10000} = 19.9033 \text{ gr Mo}$$

$$19.9033 \text{ gr Mo} \quad 100 \text{ gr HPMo/PANI}$$

$$X \text{ gr Mo} \quad 1 \text{ gr HPMo/PANI}$$

$$X \text{ gr Mo} = \frac{19.9033 \text{ gr Mo} \times 1 \text{ gr HPMo/PANI}}{100 \text{ gr HPMo/PANI}}$$

$$X = 0.199033 \text{ gr Mo}$$

$$\frac{X \text{ mmol HPMo}}{1 \text{ gr HPMo/PANI}} = 0.199033 \text{ gr Mo} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{96 \text{ gr Mo}} \times \frac{1000 \text{ mmol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mmol HPMo}}{12 \text{ mmol Mo}}$$

$$= 0.17 \text{ mmol HPMo} / 1 \text{ gr HPMo} - \text{PANI}$$

HSiMo موجود در ۱ گرم از کاتالیزگر HSiMo-PANI به دست آمده از آنالیز ICP

$$\text{ICP}=197116 \text{ ppm}$$

$$\frac{197116}{10000} = 19.7116 \text{ gr Mo}$$

$$19.7116 \text{ gr Mo} \quad 100 \text{ gr HSiMo/PANI}$$

$$X \text{ gr Mo} \quad 1 \text{ gr HSiMo/PANI}$$

$$X \text{ gr Mo} = \frac{19.7116 \text{ gr Mo} \times 1 \text{ gr HSiMo/PANI}}{100 \text{ gr HSiMo/PANI}}$$

$$X=0.197116 \text{ gr Mo}$$

$$\frac{X \text{ mmol HSiMo}}{1 \text{ gr HSiMo/PANI}} = 0.197116 \text{ gr Mo} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{96 \text{ gr Mo}} \times \frac{1000 \text{ mmol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mmol HSiMo}}{12 \text{ mmol Mo}}$$

$$= 0.17 \text{ mmol HSiMo/1 gr HSiMo - PANI}$$

منابع:

- [1] M. Achim, F. Peters, M. T. Pope, and D. Gatteschi. " *Chemical Reviews* 98, **1998** : 239-272.
- [2] I. V. Kozhevnicov, "Catalysts for Fine Chemical Synthesis", *John Wiley and Sons*, University of Liverpool, UK, **2002**.
- [3] L. De-Liang, R. Tsunashima, and L. Cronin. *Angewandte Chemie International Edition* 49, 10, **2010** 1736-1758.
- [4] K. Bineta, and L. Nadjjo, *Encyclopedia of electrochemistry* **2006** .
- [5] G. Maksimov. *Russian Chemical Reviews* 64, **1995** : 445-461.
- [6] M. Makoto. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 29, 2-3, **1987** : 269-321.
- [7] M. N. Timofeeva, *Applied Catalysis A: General* 256, 1, **2003** : 19-35.
- [8] A. Blazevic, A. Rompel. *Coordination Chemistry Reviews* 307, **2016** : 42-64.
- [9] L. Briand, G. T. Baronetti, and H. J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* 256, 1, **2003** : 37-50.
- [10] F. Bamoharram, M. Heravi, M. Roshani, M. Jahangir, and A. Gharib, *Catalysis reviews* 49, **2006** : 42-47.
- [11] M.T. Pope, and U. Kortz, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. **2012**.
- [12] M. Fournier, Ch. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, and S. Launay. *Journal of Materials Chemistry* 2, 9, **1992** : 971-978.
- [13] J. T. Rhule, C. L. Hill, and D. A. Judd ,*Chemical Reviews* 98, **1998** : 327-358.
- [14] X. Wang, J. Liu, J. Li, Y. Yang, J. Liu, B. Li, and M. T. Pope. *Journal of Inorganic Biochemistry* 94, **2003** : 279-284.
- [15] Z. Zhenxin, M. Sadakane, T. Murayama, S. Izumi, N. Yasuda, N. Sakaguchi, and W. Ueda. *Inorganic Chemistry* 53, **2013** : 903-911.
- [16] G. A. Tsigdinos, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 13, **1974** : 267-274.

- [17] P. Sharma, A. Patel. *Applied Surface Science* 255, **2009** : 7635-7641.
- [18] B. M. Reddy and A. Khan. *Catalysis Reviews* 47, **2005** : 257-296.
- [19] A. Popa, P. Nicoleta, V. Sasca, E. E. Kiš, and R. Marinković-Nedučin. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM)* 8, 52006): **1944**-1950.
- [20] K. Heesoo, J. C. Jung, S. H. Yeom, K. Lee, and I. K. Song. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 248, **2006** : 21-25.
- [21] L. Dae-Won, J. J. Oh, Y. Park, H. J. Eom, S. H. Yeom, I. K. Song, and K.Y. Lee. *Research on Chemical Intermediates* 34, **2008** : 817-825.
- [22] G. Ćirić-Marjanović, *Synthetic Metals* 177, **2013** ; 1-47.
- [23] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, and X. Wang. *Electrochemistry Communications* 11, **2009** :1158-1161.
- [24] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, and J. Wu. *Chemistry of Materials* 22, **2010** : 1392-1401.
- [25] M. A. Rahman, P. Kumar, D. Park, and Y. Shim. *Sensors* 8, **2008** : 118-141.
- [26] G. Wang, W. Xing, and Sh. Zhuo. *Electrochimica Acta* 66, **2012** : 151-157.
- [27] d. Farias, E. Airton, M. Corrêa dos Santos, N. de Araujo Dionísio, P. V. Quelemes, J. Roberto de Souza Almeida Leite, P. Eaton, D. Alves da Silva, and C. Eiras. *Materials Science and Engineering: B* 200, **2015** : 9-21.
- [28] N. Mizuno, K. Yamaguchi, and K. Kamata. *Coordination Chemistry Reviews* 249, **2005** : 1944-1956.
- [29] X. Song, W. Zhu, K. Li, J. Wang, H. Niu, H. Gao, W. Gao, W. Zhang, J. Yu, and M. Jia. *Catalysis Today* 259, **2016** : 59-65.
- [30] H. Gao, Y. Yan, X. Xu, , J. Yu, H. Niu, W. Gao, W. Zhang, and M. Jia, *Chinese Journal of Catalysis* 36, **2015** : 1811-1817.
- [31] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, and N. Mizuno. *Angewandte Chemie International Edition* 44, **2005** : 5136-5141.
- [32] S. Pathan, and A. Patel. *Catalysis Science & Technology* 4, **2014** : 648-656.

- [33] B. S. Lane and K. Burgess, *Chemical Reviews*, 103(7), **2003** pp. 2457-2474.
- [34] G. Gelbard, F. Breton, M. Quenard, DC. Sherrington. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 153, **2000**: 7-18.
- [35] P. Villa, L. Aida, F. B. Sels, E. Dirk, and P. A. Jacobs. *The Journal of Organic Chemistry* 64, **1999** : 7267-7270.
- [36] N. Mizuno, K. Yamaguchi, and K. Kamata. *Coordination Chemistry Reviews* 249, **2005** : 1944-1956.
- [37] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, and M. Ogawa. *The Journal of Organic Chemistry* 53, **1988** : 3587-3593.
- [38] J. A. Gamelas, A. M. Cavaleiro, E. M. Gomes, M. Belsley, and E. Herdtweck. *Polyhedron* 21, **2002** : 2537-2545.
- [39] K. Heesoo, J. C. Jung, S. H. Yeom, K. Lee, and I. K. Song. *Journal of Molecular*
- [40] J. Huang, and R. B. Kaner. *Journal of the American Chemical Society* 126, **2004** : 851-855.
- [41] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, and H. Salavati. *Catalysis Communications* 9, **2008** : 1001-1009.
- [42] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, and N. Mizuno. *Angewandte Chemie International Edition* 44, **2005** : 5136-5141.
- [43] Y. M. Sani, W. Mohd, A. W. Daud, and A. A. Aziz. *Applied Catalysis A: General* 470, **2014**: 140-161.

[۴۴] میرزایی ع، (۱۳۹۴)، پایان نامه ارشد: "تهیه و شناسایی هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو زیرکونیا عامل دار شده با لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آنها" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود

**Abstract:**

Hetero-polyanions are anionic metal oxide clusters with the general formula of  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ( $x \leq m$ ) in which M is usually tungsten or molybdenum. Polyoxometalates of the Keggin-type have been known for over 150 years. Bulk HPA as catalysts have low stability and surface area ( $1-10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). To improve these characteristics of the HPAs, they are usually supported on a suitable carrier that not only increases its thermal stability and available surface area but also improves its catalytic activity. Impregnation and adsorption which usually used for supporting HPAs on different carriers also suffers from gradual leaching of HPAs from the surface. So in this work, we have been tried to support HPAs to the surface of polyaniline via ionic linkage. Polyaniline (PANI) is one of the oldest artificial conductive polymers that its high electrical conductivity has attracted a lot of attention. Easy synthesis and high surface area are its other features that can be noted. The prepared catalysts were characterized by, TGA, UV-Vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, ICP and EDX analysis. Epoxides (oxiranes) are three-membered cyclic ethers that are prepared from alkenes by reaction with different peroxides and peracids. The catalytic epoxidation of alkenes is an important reaction in chemical industry since epoxides are versatile and important intermediates in the synthesis of fine chemicals and pharmaceuticals. The use of heterogenic catalyst could be improved separation process of catalyst which is very important especially for the pharmaceutical materials. In this work we have been used the epoxidation of cyclooctene as a model reaction with prepared catalysts. The various parameters such as type of solvent, type of oxidant, amount of oxidant and amount of catalyst were optimized for this reaction. The progress of these reactions was analyzed using gas chromatography (GC) during 30-180 minutes.

**Keywords:** Polyoxometalates, Heteropolyacids, Polyaniline, Epoxidation, Alkenes, Cyclooctene



**Faculty of Chemistry**

**MSc Thesis in Inorganic Chemistry**

**Preparation and characterization of heteropoly-acids supported on polyaniline nanofiber and investigation of their catalytic activity**

**By: Reza Hosseinbeigi**

**Supervisor:**

**Dr. Mahdi Mirzaee**

**September 2016**